

⑤ Int. Cl.

⑥ 日本分類

⑦ 日本国特許庁

⑧ 特許出願公告

C 08 d 3/08

26(3) D 112

C 08 d 1/14

26(3) B 114.11

C 08 d 9/00

26(3) A 272.212

C 08 f 3/18

26(3) A 101.2

C 08 f 1/50

25(1) B 211.1

C 08 f 29/08

26(3) A 272.2

26(3) A 274.3

## 特 許 公 報

昭49—17666

④公告 昭和49年(1974)5月2日

発明の数 1

(全10頁)

1

2

## ④新規なポリブタジエンの製造方法

①特 願 昭45—117529

②出 願 昭45(1970)12月25日

③発 明 者 杉浦正太郎

5

 $AlR_3$ 

市原市五井南海岸8の2字部興産

株式会社高分子研究所内

同 松浦徹郎

同所

同 上野治夫

同所

同 高野実

同所

同 石川英雄

同所

同 徳富恒彦

同所

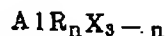
①出 願 人 字部興産株式会社

字部市西本町1の12の32

④代 理 人 弁理士 田中博次

## 発明の詳細な説明

この発明は、不活性有機溶媒中で、コバルト化合物、コバルト錯化合物または金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質と、一般式



(ただし、Rは炭素数1〜6のアルキル基、フェニル基またはシクロアルキル基であり、Xはハロゲン原子であり、nは1.5〜2の数字である)で表わされるハロゲン含有有機アルミニウム化合物とから得られるシス重合触媒の存在下に、1・3-ブタジエンを重合してシス-1・4-ポリブタジエンを生成させ、続いてこの重合系に、さらに1・3-ブタジエンおよび/または前記溶媒を添

加するかあるいは添加しないで、コバルト化合物、コバルト錯化合物または金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質と、一般式

(ただし、Rは前記と同じである)で表わされる有機アルミニウム化合物と、二硫化炭素とから得られる1・2重合触媒を存在させて、1・3-ブタジエンを重合し、1・2構造含有率が2〜40%、シス-1・4構造含有率が60%以上である最終ポリブタジエンを生成させることを特徴とする、新規なポリブタジエンの製造方法に関するものである。

15 この発明の方法によつて得られる新規なポリブタジエンは、常法によつて加硫することにより、特に引裂強度、屈曲亀裂特性および引張強度の優れた新規なゴム製品にすることができる。

1・3-ブタジエンを重合して得られたシス-

20 1・4構造含有率の高い、いわゆる高シス-1・4-ポリブタジエンは、タイヤその他のゴム製品の天然ゴムにかわる原料として大量に製造されており、シス-1・4構造含有率を高めるための数多くの報告がある。高シス-1・4-ポリブタジエンから得られたゴム製品の物理的性質が、特に反発弾性の良いこと、発熱量の小さいこと、耐磨耗性の優れていることなどの点で天然ゴムからのゴム製品よりも優れていることが、高シス-1・4-ポリブタジエンの多量に使用されている理由

の一つである。しかしながら、高シス-1・4-ポリブタジエンは低温流れが大きく、またこれから得られたゴム製品の引裂強度および屈曲亀裂特性が極めて小さいという重要な欠点を有している。そのうち低温流れを減少させる方法については既に数多くの方法が提案されているが、シス-1・4-ポリブタジエンから得られたゴム製品の引裂強度および屈曲亀裂特性を大きくさせる実用的な

3

方法に関しては、これまで全く提案されていなかった。

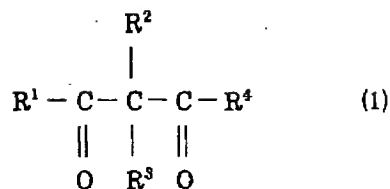
しかしながら、ゴム製品の引裂強度および屈曲亀裂特性が小さいことは、タイヤ製品のチツピングが起り易い原因の一つと考えられ、ポリブタジ 5  
エンからのゴム製品の引裂強度および屈曲亀裂特性を増大させることが関係業界において強く要望されている。

この発明の目的は、シス-1・4-ポリブタジエンの優れた特徴を犠牲にすることなく、最終ゴ 10  
ム製品にしたときに顕著に改善された引裂強度および屈曲亀裂特性を示すポリブタジエンを提供することにある。

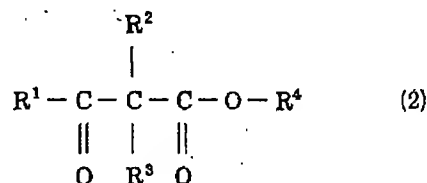
この目的は、不活性有機溶媒中で、コバルト化合物、コバルト錯化合物または金属亜鉛上に金属 15  
コバルトを電気化学的に析出させた物質と、前記の一般式  $AlR_nX_{3-n}$  で表わされるハロゲン含有有機アルミニウム化合物とから得られるシス重合触媒の存在下に、1・3-ブタジエンを重合してシス-1・4-ポリブタジエンを生成させ、続 20  
いてこの重合系に、さらに1・3-ブタジエンおよび/または前記溶媒を添加するかあるいは添加しないで、コバルト化合物、コバルト錯化合物または金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質と、前記の一般式  $AlR_3$  で表わされ 25  
る有機アルミニウム化合物と、二硫化炭素とから得られる1・2重合触媒を存在させて、1・3-ブタジエンを重合し、1・2構造含有率が2〜40%、シス-1・4構造含有率が60%以上である最終ポリブタジエンを生成させるこの発明の 30  
方法によつて達成される。

この発明の方法において、シス重合触媒のコバルト成分の一つであるコバルト化合物またはコバルト錯化合物としては、不活性有機溶媒または液体 35  
ブタジエンに可溶なコバルト化合物またはコバルト錯化合物であれば任意のものが使用される。例えば、このような可溶性コバルト錯化合物としては、コバルトのβ-ジケトン錯体またはコバルトのβ-ケト酸エステル錯体が適当である。β- 40  
ジケトンとしては、例えば一般式

4



(ただし、式中  $R^1$  および  $R^4$  の各々は炭素数3までのアルキル基であり、 $R^2$  および  $R^3$  の各々は水素原子または炭素数3までのアルキル基である。)のβ-ジケトン類が使用でき、またβ-ケト酸エステルとしては一般式



(ただし、 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  は(1)式と同じである)のβ-ケト酸エステルが使用される。

特に適当な錯体は、コバルト(Ⅱ)アセチルアセトナート、コバルト(Ⅲ)アセチルアセトナート、コバルトアセト酢酸エステル錯体である。

またコバルト錯化合物として、次のようなハロゲン化コバルト錯体も使用することができる。つまり、このハロゲン化コバルト錯体は、ハロゲン化コバルト  $CoX_n$  (ただしXはハロゲン原子であり、特に塩素原子が好ましく、nは2または3である。)と、このハロゲン化コバルトと配位して錯体を作ることができる配位子、例えば、ピリジン、トリエチルアミン、トリブチルアミンおよびジメチルアニリンなどの第3級アミン類、メチルアルコールおよびエチルアルコールなどのアルコール類、トリフェニルホスフィンおよびトリブチルホスフィンなどの第3級ホスフィン類、アセトンなどのケトン類、N・N-ジメチルホルムアミド、N・N-ジメチルアセトアミドおよびN・N-ジエチルホルムアミドなどのN・N-ジアルキルアミドとの錯体であり、特に塩化コバルト-ピリジン錯体、塩化コバルト-エチルアルコール錯体が好ましい。

また、可溶性コバルト化合物として、炭素数6以上の有機カルボン酸のコバルト塩、例えばコバルトオクトエート、コバルトナフテネート、コバ

5

ルトベンゾエートなどを好適に用いることができる。

さらにシス重合触媒のコバルト成分の一つである金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質の性質および製法は、特公昭43-15627号公報に詳述されている。

シス重合触媒のアルミニウム成分である前記の一般式  $AlR_nX_{3-n}$  で表わされるハロゲン含有有機アルミニウム化合物としては、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノプロマイド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライドなどを特に好適に用いることができる。

この発明の方法において、シス重合触媒の使用量は、触媒成分の種類および組合せ、並びに重合条件によつて相違するが、コバルト成分として、コバルト化合物またはコバルト錯化合物を使用する場合には、1・3-ブタジエン1モル当り、0.002ミリモル以上、好ましくは0.01ミリモル以上のコバルト化合物またはコバルト錯化合物を使用し、0.2ミリモル以上、好ましくは0.5ミリモル以上のハロゲン含有有機アルミニウム化合物を使用する。この場合、アルミニウム成分とコバルト成分とのモル比  $Al/Co$  が、5以上、特に15以上であることが好ましい。

シス重合触媒のコバルト成分として、金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質を使用する場合は、1・3-ブタジエン100g当り、0.025～5gの前記の電気化学的に得られた物質を使用し、前記のコバルト成分に対して0.5～5重量倍のハロゲン含有有機アルミニウム化合物を使用するのが好ましい。

この発明の方法において、前記のコバルト成分とアルミニウム成分とを混合後、熟成して使用すると重合活性が向上するので好ましい。

不活性有機溶媒としては、形成されるシス-1・4-ポリブタジエンを溶解しうる有機溶媒であれば特に制限はないが、ベンゼン、トルエン、キシレンなどのような芳香族炭化水素溶媒、n-ヘプタン、n-ヘキサンなどの脂肪族炭化水素溶媒、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素溶媒、およびそれらのハロゲン化物、例えばクロルベンゼンなどが使用できる。

この発明の方法におけるシス重合の重合温度は、

6

-20～80℃、特に5～50℃が好ましく、重合圧力は常圧または加圧のいずれでもよく、重合時間は10分～10時間の範囲が好ましい。また、反応系における1・3-ブタジエンのシス重合時の濃度は全重合溶液に対して3～40重量%の範囲であれば良い。

前記のシス重合は、シス-1・4構造含有率90%以上、特に95%以上で、トルエン中30℃の固有粘度 $[\eta]_{\text{トルエン}}^{30^\circ\text{C}}$ が1.5～8、特に1.8～5.0であるシス-1・4-ポリブタジエンが生成するように行うのが好ましい。 $[\eta]_{\text{トルエン}}^{30^\circ\text{C}}$ を適当

な値にする為に、公知の分子量調節剤、例えば、シクロオクタジエン（以後CODと略記する）、アーレンなどの非共役ジエン類またはα-オレフィン類を使用することができる。

この発明の方法においては、前記のシス重合工程で得られるシス-1・4-ポリブタジエンおよびシス重合触媒を含有する重合溶液中に、1・3-ブタジエンおよび/または溶媒をさらに添加するかまたは添加しないで、さらに1・2重合触媒を存在させて1・3-ブタジエンを1・2重合させるのである。

1・2重合触媒のコバルト成分としては、コバルト化合物、コバルト錯化合物または金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質であるが、これは前記のシス重合触媒のコバルト成分とまったく同じものが使用できる。

1・2重合触媒のアルミニウム成分である前記の一般式  $AlR_3$  で表わされる有機アルミニウム化合物としては、アルミニウムトリメチル、アルミニウムトリエチル、アルミニウムトリブチル、アルミニウムトリフェニルなどを特に有利に使用することができる。

1・2重合触媒の成分である二硫化炭素は特に限定されないが水分を含まないものであることが好ましい。

1・2重合触媒の使用量は、シス重合触媒と同様に、触媒各成分の種類および組成、並びに重合条件によつて相違するが、1・2重量触媒のコバルト成分として、コバルト化合物またはコバルト錯化合物を使用する場合には、ブタジエン1モル当り、0.005ミリモル以上、特に0.01～5

7

ミリモルのコバルト成分、0.1ミリモル以上、特に0.5～5.0ミリモルのアルミニウム成分、および0.001ミリモル以上、特に0.005～1.0ミリモルの二硫化炭素を使用することが好ましく、また、コバルト成分として金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質を使用する場合には、1・3-ブタジエン100g当り、0.05～1.0gのコバルト成分を使用し、他の成分の使用量は、コバルト成分がコバルト化合物またはコバルト錯体の場合と同様であり、コバルト成分に対して0.1～5重量倍のアルミニウム成分を使用することが好ましい。

この発明の方法において、シス重合触媒のコバルト成分と1・2重合触媒のコバルト成分とが同一である場合には、シス重合時に、1・2重合にも必要な量のコバルト成分を合わせて添加し、1・2重合時には残りの他の触媒成分のみを添加するだけにすることもできる。

この1・2重合の反応条件としては、1・3-ブタジエンの全重合溶液に対する濃度は3～40重量%であり、重合温度は-20～80℃特に5～50℃であり、重合圧力は常圧または加圧下であり、重合時間は10分～10時間であることが好ましい。

1・2重合用の溶媒はシス重合用溶媒と同様である。この発明の方法において使用される1・2重合触媒は、この出願人の出願に係る特願昭44-96253号明細書に記載の触媒と同様であり、単独で1・3-ブタジエンの重合に供した場合に、非常に融点の高い(200～215℃)、シ

この発明を実施する場合には、重合に供する1・3-ブタジエンおよび溶媒の全量をシス重合工程において添加してもよく、あるいは、1・3-ブタジエンのシス重合工程において、1・3-ブタジエンおよび/または溶媒を一部添加し、次いで1・2重合工程において、1・3-ブタジエンおよび/または溶媒の残量を添加してもよい。この際反応系における1・3-ブタジエンの濃度は前記の3～40重量%であることが好ましい。

また、この発明の方法は、バッチ式として同一反応容器内で、シス重合とこれに続いて1・2重合とを行うことによっても、あるいは連続法とし

8

て、シス重合域と、これに連なる1・2重合域とで1・3-ブタジエンを連続的に重合させることによっても、工業的に実施できる。

重合反応終了後ポリブタジエンを収得するには公知の方法を適用することができる。例えば、重合反応終了後、重合溶液に重合停止剤を入れて重合反応を停止し、メタノール、アセトンなどの沈殿剤を加えるか、あるいはフラツシュ(水蒸気を吹き込むかまたは吹き込まずして重合溶媒を蒸発除去する)して重合体を析出させ、分離後乾燥してポリブタジエンを得ることができる。

この発明の方法によつて得られるポリブタジエンは、1・2構造含量が2～40%、特に好ましくは5～25%、更に好ましくは7～20%であり、シス-1・4構造含量が60%以上、好ましくは75%以上、更に好ましくは80%以上であり、テトラリン中135℃の固有粘度

(η) 135℃  
テトラリン が0.9～8、好ましくは1.2～5であり、1・2構造部分の融点は180～215℃であるいはそれ以上である。

この発明の方法の特色は、前述したように、最終ポリブタジエン中のシス-1・4構造含有率が60%以上となる量の特定のシス重合触媒の存在

下にポリマーの(η) 30℃  
トルエン が1.5～8となるまで

1・3-ブタジエンをシス重合し、続いて、この重合系中において、新規な1・2重合触媒の存在下に1・3-ブタジエンを最終生成ポリマーの1・2構造含量が2～40%、シス-1・4構造含量

が60%以上、(η) 135℃  
テトラリン が0.9～8であるよ

うに重合すること、およびこのようにして得られたポリブタジエンは前述したマイクロ構造を示し、これをゴム製品にしたときに、高シス-1・4-ポリブタジエンの耐磨耗性などの優れた性質を実質的に保有しながら、しかも引裂強度および屈曲亀裂特性における際立つた改善を示すものであることである。

この発明の方法によつて製造されたポリブタジエンの詳細な構造は必ずしも明らかではないが、参考例1における分別沈殿試験の結果や、比較例1～3と実施例とにおけるポリブタジエンの物性の比較結果から、この発明の方法によつて製造さ

れたポリブタジエンには、シス-1・4-ポリブタジエンおよびシンジオクタクター-1・2-ポリブタジエンのほか、シス-1・4-ポリブタジエンと1・2-ポリブタジエンとが結合したポリブタジエンが含まれていることが考えられる。すなわち、参考例1に示されるように、シス-1・4-ポリブタジエンとシンジオクタクター-1・2-ポリブタジエンとをブレンドしたものは分別沈殿により再び、シス-1・4-ポリブタジエンとシンジオクタクター-1・2-ポリブタジエンとに分離できるのに対して、この発明の方法によつて製造されたポリブタジエンは、同じ分別沈殿法によつてシス-1・4-ポリブタジエンと1・2-ポリブタジエンとに明瞭に分離することはできないし、シス-1・4-ポリブタジエンとシンジオクタクター-1・2-ポリブタジエンとをブレンドしたものから得られたゴム製品の物性とこの発明の方法によつて製造されたポリブタジエンから得られたゴム製品の物性とを比較すると、シス-1・4構造と1・2構造の含有率はほとんど同じであるにもかかわらず、ゴム製品の物性は両者の間に大きな差があり、この発明の方法によつて製造されたポリブタジエンから得られたゴム製品の方が特に、引裂強度、屈曲亀裂特性および引張強度において極めて優れている。

加硫した後にこのように極めて優れた物性を示すゴム製品になしうるようなポリブタジエンは、従来公知の方法によつては全く製造することができないものであり、この発明の方法によつて初めて可能になったものである。

この発明の方法により得られるポリブタジエンは、従来、天然ゴムや高シス-1・4-ポリブタジエンに用いられている既知の配合剤、例えば、加硫剤、加硫促進剤、補強剤、充填剤、老化防止剤、顔料、プロセスオイル等を配合し、それ自体既知の方法で混練し、成形、加硫して任意のゴム製品とすることができる。また油展用の油と混練して、油展ゴム製品も製造できる。

この発明の方法によつて得られたポリブタジエンから得られたゴムは、特に引裂強度および屈曲亀裂特性が大きいので、チツピングの起り難いタイヤ製品にすることができる。

またこの発明の方法によつて得られたポリブタジエンを天然ゴムや他の合成ゴムとブレンドして

使用することもできる。

次にこの発明の実施例を示す。実施例・比較例および参考例の記載において、ポリブタジエンのミクロ構造は赤外線吸収スペクトル分析法〔アー・ハンプトン；アナリティカルケミストリー、21, 923 (1949)〕により測定した。

また、固有粘度は、シス重合後のポリマーに於いては30℃、トルエン中で測定した値であり、1・2重合後のポリマーについては、135℃、テトラリン中で測定した値である。

最終ポリマーの加硫物の物性値はJIS K-6301によつて測定した。ただし、引裂強度は、前記の規格において、B型試験片を使用して測定した。なお屈曲亀裂特性は、亀裂長さが2mmから15mmに達するに要する屈曲回数で示した。

部は重量部である。

#### 実施例 1

空気を窒素ガスで置換した内容30ℓの攪拌機付ステンレス製反応槽中に脱水ベンゼン18kgに1・3-ブタジエン1.6kgを溶解した溶液を入れ、コバルトオクトエート4ミリモル、ジエチルアルミニウムクロライド84ミリモルおよび1・5-シクロオクタジエン70ミリモルを混入し、25℃で30分間攪拌し、シス-1・4重合した。ポリマーの $\eta$ は2.1であつた。シス重合後、直ちに重合液にトリエチルアルミニウム90ミリモルおよび二硫化炭素50ミリモルを加え、25℃で、60分間攪拌し、1・2重合を行つた。得られた重合生成液をフェニルー $\beta$ -ナフチルアミン1%を含むメタノール18ℓに加えて、ゴム状重合体を析出沈殿させ、このゴム状重合体を分離し、メタノールで洗浄した後、常温で真空乾燥した。

このようにして得られたポリブタジエンの収率は80%、固有粘度 $\eta$ は1.55、ムーニー粘度53 ML<sub>1</sub>+4、ミクロ構造は、1・2構造8.1%、トランス-1・4構造1.1%、シス-1・4構造90.8%であり、1・2構造部分の融点207℃であつた。

得られたポリブタジエンは、下記の配合に従つてロールで配合し、140℃で40分間加硫を行つた。

#### 配 合

ポリブタジエン

100 部

11

12

オイル〔エツソB1(ナフテン系  
プロセスオイル)〕

酸化亜鉛

ステアリン酸

老化防止剤(フェニル-β-ナフ  
チルアミン)

HAFカーボン

加硫促進剤CZ(シクロヘキシル  
-ベンゾチアジルスルフェンア  
ミド)

硫黄

8部

5部

3部

1部

50部

1部

1.5部

\* また比較例として第1表に示すようなマイクロ構

造、固有粘度 $(\eta)$ <sup>30℃</sup><sub>トルエン</sub>を有するポリマーを前記の配合にしたがつて配合し、140℃で40分間  
5 加硫した加硫物を第2表に示す。

ただし、第1表の比較例1のポリマーは、高シ

スー1・4-ポリブタジエン91部と特願昭44

-96253号明細書に記載の方法で製造した融

点207℃の1・2-ポリブタジエン9部とのブ

10 レント物であり、比較例2のポリマーは、高シス

ー1・4-ポリブタジエン(市販品)であり、比

較例3のポリマーは、この出願人の出願になる特

願昭43-45615号明細書に記載の実施例1

によつて得られたポリブタジエン(A)である。

実施例1で得られたポリブタジエンの加硫物の  
物性を第2表に示す。

\* J5

第 1 表

比較例	ポリマー		固有粘度 ( $\eta$ )	マイクロ構製(%)		
				シズー 1・4	トランス ー1・4	1・2
1	ブレンド	シズー1・4-ポリブ タジエン	2.2	97.8	1.2	1.0
		1・2-ポリブタジエ ン	1.5*	0.7	0.5	98.8
2	高シズー1・4-ポリブタジエン		2.2	98.0	0.9	1.1
3	ポリブタジエン(A)		2.4	79.7	19.3	1.0

\* この $\eta$ は135℃テトラリン中で測定した値である。

第 2 表

	300% モジュラス (kg/cm <sup>2</sup> )	伸び率 (%)	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	引裂強度 (kg/cm)	反撥弾性率 (%)	屈曲亀裂特性
実施例1	161	400	220	6.4	5.6	30000
比較例1	110	410	190	3.6	5.4	6000
" 2	100	430	180	3.1	6.5	4000
" 3	110	440	200	4.3	6.3	6000

第2表から明らかなように、この発明の方法に  
よつて製造されたポリブタジエンは、引裂強度、  
引張強さおよび屈曲亀裂特性が他のポリブタジエ

ンからのゴムよりもはるかに大きく優れている。

実施例 2~7

シス重合触媒成分であるコバルトオクトエート

13

14

およびジエチルアルミニウムモノクロライドをそ \*示す。

れぞれ第3表に示した化合物にしたほかは実施例 また、それぞれの実施例において、得られたポリブタジエンを実施例1と同様に加硫して得られた加硫物の物性を第4表に示す。

その収率、 $[\eta]$ 、マイクロ構造ムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub>)、1・2構造部分の融点を第3表に\*5

第 3 表

実施例	コバルト成合	ハロゲン含有有機アルミニウム化合物	COD添加 (ミリモル)	固有粘度 $[\eta]$		収率 (重量%)	ムーニー粘度 (ML <sub>1+4</sub> )	融点 (°C)	マイクロ構造 (%)		
				シス重合後	1・2重合後				シス-1・4	トランス-1・4	1・2
2	コバルトナフテネート	ジエチルアルミニウムモノクロライド	70	2.2	1.6	75	56	205	90.8	1.0	8.2
3	コバルトオクトエート	ジブチルアルミニウムモノクロライド	70	1.9	1.3	72	50	205	91.3	0.9	7.8
4	"	ジエチルアルミニウムモノブロマイド	60	2.0	1.4	68	52	204	90.5	1.0	8.5
5	コバルトトリアセチルアセトネート	ジエチルアルミニウムモノクロライド	70	2.2	1.65	81	60	205	89.1	1.0	9.9
6	"	エチルアルミニウムセスキクロライド	41	1.8	1.3	77	53	203	89.5	1.0	9.5
7	塩化コバルトピリジン錯体	ジエチルアルミニウムモノクロライド	22	1.9	1.4	62	50	201	91.5	0.9	7.6

第 4 表

実施例	300%モジュラス (kg/cm <sup>2</sup> )	伸び率 (%)	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	引裂強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	反撥弾性率 (%)	屈曲亀裂特性
2	158	420	210	62	56	32000
3	053	420	200	60	57	28000
4	154	410	210	63	55	35000
5	164	400	220	65	54	40000
6	160	400	230	64	54	40000
7	150	430	200	58	58	28000

15

16

## 実施例 8

シス重合触媒の一成分であるコバルトオクトエートの代りに、塩化コバルト ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 51gを600ccの水に溶解し、金属亜鉛粉末150gを加え、約25℃で2時間攪拌し、固体を濾別後乾燥して得られた金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質(コバルト含有率18重量%)を15g使用し、ジエチルアルミニウムモノクロライドの使用量84ミリモルを150ミリモルにかえ、またCOD70ミリモルを60ミリモルの使用量にかえて使用し、さらに1・2重合触媒のコバルト成分として、コバルトナフテネート2ミリモルを1・2重合する際に添加したほかは、実施例1と同様に実施して、シス重合後のポリマーの $[\eta]$ が2.0であり、1・2重合後の $[\eta]$ が1・4であり、マイクロ構造がシスー1・4構造90.0%、トランスー1・4構造1.2%、1・2構造8.8%、ムーニー粘度53 $\text{ML}_1+4$ 、1・2構造部分の融点203℃であるポリブタジエンが収率66%で得られた。このポリブタジエンを実施例1と同様にして加硫した加硫物の物性は、300%モジュラス156 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 、伸び率400%、引張強度210 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 、引裂強度63 $\text{kg}/\text{cm}$ 、反発弾性率55%、屈曲亀裂特性36000であつた。

## 実施例 9

1・2重合触媒の一成分であるコバルトナフテネートを全く使用しなかつたほかは、実施例8と同様に実施して、シス重合後のポリマーの $[\eta]$ が2.0であり、1・2重合後の $[\eta]$ が1.45であるポリブタジエンが、65%の収率で得られた。このポリブタジエンは、マイクロ構造がシスー1・4構造90.7%、トランスー1・4構造1.2%、1・2構造8.1%であり、ムーニー粘度49 $\text{ML}_1+4$ 、融点200℃であつた。このポリブタジエンを実施例1と同様にして、加硫した。この加硫物の物性は、300%モジュラス145 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 、伸び率410%、引張強度210 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 、引裂強度62 $\text{kg}/\text{cm}$ 、反発弾性率56%、屈曲亀裂特性30000であつた。

実施例 10  
1・2重合触媒の一成分であるトリエチルアルミニウムの代りにトリイソブチルアルミニウムを使用したほかは、実施例5と同様に実施してポリブタジエンを得た。このポリブタジエンの性状を第5表に示し、加硫物の物性を第6表に示す。

## 実施例 11

また、実施例1でシス重合時に添加したコバルトオクトエート4ミリモルを、シス重合時2ミリモル、1・2重合時2ミリモルと分割して添加する方法に変えたほかは実施例1と同様に実施して、ポリブタジエンを得た。このポリブタジエンの性状を第5表に示し、加硫物の物性を第6表に示す。

## 実施例 12~14

1・2重合の重合条件とシクロオクタジエン(COD)の添加量とを第5表に示したようにしたほかは実施例1と同様に実施して、ポリブタジエンを得た。このポリブタジエンの性状を第5表に示し、この加硫物の物性を第6表に示した。

第 5 表

実施例	COD添加量 (ミリモル)	1・2重合		固有粘度 $[\eta]$		収率 (重量%)	ムーニー粘度 ( $\text{ML}_1+4$ )	融点 (℃)	マイクロ構造(%)			1・2重合時1・3- ブタジエン 添加(kg)
		重合温度 (℃)	重合時間 (分)	シス重合後	1・2重合後				シスー1・4	トランスー1・4	1・2	
10	70	25	60	2.2	1.6	75	58	205	89.8	1.0	9.2	0
11	70	25	60	2.3	1.7	73	63	205	87.5	1.1	11.4	0
12	70	45	60	2.1	1.4	82	48	185	87.8	1.4	10.8	0
13	0	25	60	4.7	3.8	79	84	206	90.7	1.1	8.2	0
14	70	25	90	2.1	1.4	53	64	205	83.1	1.5	15.4	0.8



17

18

第 6 表

実施例	300% モジュラス (kg/cm)	伸び率 (%)	引張強度 (kg/cm)	引裂強度 (kg/cm)	反撥弾性率 (%)	屈曲亀裂特性
10	166	390	210	64	55	40000
11	185	370	220	64	54	40000
12	178	390	230	66	54	36000
13*	141	450	200	58	52	34000
14	182	350	200	64	51	38000

\* 37.5PHRの芳香族油(富士興産社)で油展した加硫物の物性

## 参考例 1

実施例1で得られたポリブタジエンおよび比較例1で使用した高シスー1・4-ポリブタジエン91部と1・2-ポリブタジエン9部とをブレンドしたものを、下記の分別沈殿法によつて沈殿部分と溶液部分とに分別し、各部分に含まれるポリ

ブタジエンのミクロ構造を第7表に示す。  
分別沈殿法：試料のポリブタジエン5gを200ccのn-ヘプタンとキシレンの1:1混合溶媒に60~70℃の温度で溶解し、次いで約-20℃に冷却してポリブタジエンの一部を析出させ、得られたスラリーを0~10℃で遠心分離して沈殿部分と溶液部分とに分けた。沈殿部分は乾燥してポリブタジエンを得、溶液部分は多量のメタノール中に加えてポリブタジエンを析出させ乾燥した。

第 7 表

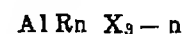
	実施例1のポリブタジエン		比較例1のブレンド物	
	沈 部 分	溶 液 分	沈 部 分	溶 液 分
シスー1・4構造(%)	30.4	93.1	1.0	96.9
トランスー1・4構造(%)	0.9	1.0	0.5	1.3
1・2構造(%)	68.7	5.9	98.5	1.8

第7表から明らかであるように、この分別方法

15 によつて、高シスー1・4-ポリブタジエンと1・2-ポリブタジエンとのブレンド物を各成分に分離することはできるが、この発明の方法によつて製造されたポリブタジエンを高シスー1・4-ポリブタジエンと1・2-ポリブタジエンとに明確に分離することはできない(沈殿部分の1・2構造含有率は68.7%であつて、コバルトオクトエートとトリエチルアルミニウムと二硫化炭素との触媒系から得られたポリブタジエンの1・2構造含有率98.5%よりもかなり低い値になつている。)このことから、この発明の方法によつて製造されたポリブタジエン中には、シスー1・4-ポリブタジエンと1・2-ポリブタジエンとが結合したポリブタジエンが含まれていることがわかる。

## ⑤特許請求の範囲

30 1 不活性有機溶媒中で、コバルト化合物、コバルト錯化合物または金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質と、一般式



35

(ただし、Rは炭素数1~6のアルキル基、フェニル基またはシクロアルキル基であり、Xはハロゲン原子であり、nは1.5~2の数字である)で表わされるハロゲン含有有機アルミニウム化合物とから得られるシスー重合触媒の存在下に、1・3-ブタジエンを重合してシスー1・4-ポリブタジエンを生成させ、続いてこの重合系に、さら

40 に1・3-ブタジエンおよび/または前記溶媒を添加するかあるいは添加しないで、コバルト化合

19

物、コバルト錯化合物または金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質と、一般式



(ただし、Rは前記と同じである)で表わされる

20

有機アルミニウム化合物と、二硫化炭素とから得られる1・2重合触媒を存在させて、1・3-ブタジエンを重合し、1・2構造含有率が2~40%、シス-1・4構造含有率が60%以上である  
5 最終ポリブタジエンを生成させることを特徴とする、新規なポリブタジエンの製造方法。

⑤ Int. Cl.

⑥ 日本分類

⑦ 日本国特許庁

⑧ 特許出願公告

C 08 d 3/08  
C 08 d 1/14  
C 08 d 9/00  
C 08 f 3/18  
C 08 f 1/50  
C 08 f 29/08

26(3) D 112  
26(3) B 114.11  
26(3) A 272.21  
26(3) A 101.2  
25(1) B 211.1  
26(3) A 272.2  
26(3) A 274.3

## 特 許 公 報

昭49-17667

④公告 昭和49年(1974)5月2日

発明の数 1

(全11頁)

1

## ⑨ 新規なポリブタジエンの製造法

①特 願 昭45-117530

②出 願 昭45(1970)12月25日

③発 明 者 杉浦正太郎

5

市原市五井南海岸8の2字部興産

株式会社高分子研究所内

同 松浦徹郎

同所

同 上野治夫

同所

同 高野実

同所

同 石川英雄

同所

同 徳富恒彦

同所

④出 願 人 宇部興産株式会社

宇部市西本町1の12の32

⑤代 理 人 弁理士 田中博次

## 発明の詳細な説明

この発明は、不活性有機溶媒中で、コバルト化合物、コバルト錯化合物または金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質と、一般式



(ただし、Rは炭素数1～6のアルキル基、フェニル基またはシクロアルキル基であり、Xはハロゲン原子であり、nは1.5～2の数字である)で表わされるハロゲン含有有機アルミニウム化合物とから得られるシス重合触媒の存在下に、1・3-ブタジエンを重合してシス-1・4-ポリブタジエンを生成させ、続いてこの重合系に、さらに1・3-ブタジエンおよび/または前記溶媒を添

2

加するかあるいは添加しないで、コバルト化合物、コバルト錯化合物または金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質と、一般式



(ただし、Rは前記と同じである)で表わされる有機アルミニウム化合物と、二硫化炭素と、一般式 $R'(CN)_m$ (ただし、 $R'$ は炭素数1～10のアルキル基または炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～12のアリアル基であり、mは1または2である)で表わされるニトリル化合物との4成分から得られる1・2重合触媒を存在させて、1・3-ブタジエンを重合し、1・2構造含有率が2～40%、シス-1・4構造含有率が60%以上である最終ポリブタジエンを生成させることを特徴とする、新規なポリブタジエンの製造法に関するものである。

この発明の方法によつて得られる新規なポリブタジエンは、常法によつて加硫することにより特に引裂強度、屈曲亀裂特性および引張強度の優れた新規なゴム製品にすることができる。

1・3-ブタジエンを重合して得られたシス-1・4構造含有率の高い、いわゆる高シス-1・4-ポリブタジエンは、タイヤその他のゴム製品の天然ゴムにかわる原料として大量に製造されており、シス-1・4構造含有率を高めるための数多くの報告がある。高シス-1・4-ポリブタジエンから得られたゴム製品の物理的性質が、特に反発弾性の良いこと、発熱量の小さいこと、耐磨耗性の優れていることなどの点で天然ゴムからのゴム製品よりも優れていることが、高シス-1・4-ポリブタジエンの多量に使用されている理由の一つである。しかしながら、高シス-1・4-ポリブタジエンは低温流れが大きく、またこれから得られたゴム製品の引裂強度および屈曲亀裂特性が極めて小さいという重要な欠点を有している。

3

そのうち低温流れを減少させる方法については既に数多くの方法が提案されているが、シス-1・4-ポリブタジエンから得られたゴム製品の引裂強度および屈曲亀裂特性を大きくさせる実用的な方法に関しては、これまで全く提案されていなかった。

しかしながら、ゴム製品の引裂強度および屈曲亀裂特性が小さいことは、タイヤ製品のチツピングが起り易い原因の一つと考えられ、ポリブタジエンからのゴム製品の引裂強度および屈曲亀裂特性を増大させることが関係業界において強く要望されている。

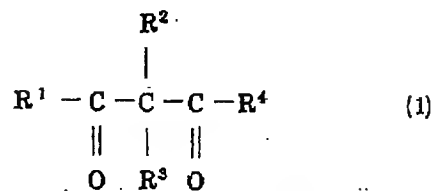
この発明の目的は、シス-1・4-ポリブタジエンの優れた特徴を犠牲にすることなく、最終ゴム製品にしたときに顕著に改善された引裂強度および屈曲亀裂特性を示すポリブタジエンを提供することにある。

この目的は、不活性有機溶媒中で、コバルト化合物、コバルト錯化合物または金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質と、前記の一般式  $AlR_nX_{3-n}$  で表わされるハロゲン含有有機アルミニウム化合物とから得られるシス-重合触媒の存在下に、1・3-ブタジエンを重合してシス-1・4-ポリブタジエンを生成させ、続いてこの重合系に、さらに1・3-ブタジエンおよび/または前記溶媒を添加するかあるいは添加しないで、コバルト化合物、コバルト錯化合物または金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質と、前記の一般式  $AlR_3$  で表わされる有機アルミニウム化合物と、二硫化炭素と、前記の一般式  $R(CN)_m$  で表わされるニトリル化合物とから得られる1・2重合触媒を存在させて、1・3-ブタジエンを重合し、1・2構造含有率が2~40%、シス-1・4構造含有率が60%以上である最終ポリブタジエンを生成させるこの発明の方法によつて達成される。

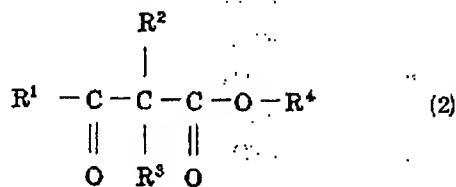
この発明の方法において、シス重合触媒のコバルト成分の一つであるコバルト化合物またはコバルト錯化合物としては、不活性有機溶媒または液体ブタジエンに可溶性コバルト化合物またはコバルト錯化合物であれば任意のものが使用されうる。例えば、このような可溶性コバルト錯化合物としては、コバルトのβ-ジケトン錯体またはコバルトのβ-ケト酸エステル錯体が適当である。β-

4

ジケトンとしては、例えば一般式



(ただし式中  $R_1$  および  $R_4$  の各々は炭素数3までのアルキル基であり、 $R^2$  および  $R^3$  の各々は酸素原子または炭素数3までのアルキル基である。) のβ-ジケトン類が使用でき、またβ-ケト酸エステルとしては一般式



(ただし、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は(1)式と同じである。)

のβ-ケト酸エステルが使用される。

特に適当な錯体は、コバルト(Ⅱ)アセチルアセトナート、コバルト(Ⅱ)アセチルアセトナート、コバルトアセト酢酸エステル錯体である。

またコバルト錯化合物として、次のようなハロゲン化コバルト錯体も使用することができる。つまり、このハロゲン化コバルト錯体は、ハロゲン化コバルト  $CoX_n$  (ただし、Xはハロゲン原子であり、特に塩素原子が好ましく、nは2または3である。) と、このハロゲン化コバルトと配位して錯体を作ることができる配位子、例えば、ピリジン、トリエチルアミン、トリブチルアミンおよびジメチルアニリンなどの第3級アミン類、メチルアルコールおよびエチルアルコールなどのアルコール類、トリフェニルホスフィンおよびトリブチルホスフィンなどの第3級ホスフィン類、アセトンなどのケトン類、N・N-ジメチルホルムアミド、N・N-ジメチルアセトアミドおよびN・N-ジエチルホルムアミドなどのN・N-ジアルキルアミドとの錯体であり、特に塩化コバルト-ピリジン錯体、塩化コバルト-エチルアルコール錯体が好ましい。

5

また、可溶性コバルト化合物として、炭素数6以上の有機カルボン酸のコバルト塩、例えばコバルトオクトエート、コバルトナフテネート、コバルトベンゾエートなどを好適に用いることができる。

さらにシス重合触媒のコバルト成分の一つである金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質の性質および製法は、特公昭43-15627号公報に詳述されている。

シス重合触媒のアルミニウム成分である前記の一般式  $AlR_nX_{3-n}$  で表わされるハロゲン含有有機アルミニウム化合物としては、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノブロマイド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライドなどを特に好適に用いることができる。

この発明の方法において、シス重合触媒の使用量は、触媒成分の種類および組合せ、並びに重合条件によつて相違するが、コバルト成分として、コバルト化合物またはコバルト錯化合物を使用する場合には、1・3-ブタジエン1モル当り、0.002ミリモル以上、好ましくは0.01ミリモル以上のコバルト化合物またはコバルト錯化合物を使用し、0.2ミリモル以上、好ましくは0.5ミリモル以上のハロゲン含有有機アルミニウム化合物を使用する。この場合、アルミニウム成分とコバルト成分とのモル比  $Al/Co$  が、5以上、特に1.5以上であることが好ましい。

シス重合触媒のコバルト成分として、金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質を使用する場合は、1・3-ブタジエン100g当り、0.025～5gの前記の電気化学的に得られた物質を使用し、前記のコバルト成分に対して0.1～5重量倍のハロゲン含有有機アルミニウム化合物を使用するのが好ましい。

この発明の方法において、前記のコバルト成分とアルミニウム成分とを混合後、熟成して使用すると重合活性が向上するので好ましい。

不活性有機溶媒としては、形成されるシス-1・4-ポリブタジエンを溶解しうる有機溶媒であれば特に制限はないが、ベンゼン、トルエン、キシレンのなどのような芳香族炭化水素溶媒、 $n$ -ヘプタン、 $n$ -ヘキサンなどの脂肪族炭化水素溶媒、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素溶媒、およ

6

びそれらのハロゲン化物、例えばクロルベンゼンなどが使用できる。

この発明の方法におけるシス重合の重合温度は、-20～80℃、特に5～50℃が好ましく、重合圧力は常圧または加圧のいずれでもよく、重合時間は10分～10時間の範囲が好ましい。また、反応系における1・3-ブタジエンのシス重合時の濃度は全重合溶液に対して3～40重量%の範囲であればよい。

前記のシス重合は、シス-1・4構造含有率9.0%以上、特に9.5%以上で、トルエン中30℃の固有粘度が1.5～8、特に1.8～5.0であるシス-1・4-ポリブタジエンが生成するように行うのが好ましい。固有粘度 $[\eta]$   $^{30^\circ C}_{\text{トルエン}}$ を適当な値にする為に、公知の分子量調節剤、例えば、シクロオクタジエン（以後C.O.Dと略記する）、アーレンなどの非共役ジエン類または $\alpha$ -オレフィン類を使用することができる。

この発明の方法においては、前記のシス重合工程で得られるシス-1・4-ポリブタジエンおよびシス重合触媒を含有する重合溶液中に、1・3-ブタジエンおよび/または溶媒をさらに添加するかまたは添加しないで、さらに1・2重合触媒を存在させて1・3-ブタジエンを1・2重合させるのである。

1・2重合触媒のコバルト成分としては、コバルト化合物、コバルト錯化合物または金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質であるが、これは前記のシス重合触媒のコバルト成分とまったく同じものが使用できる。

1・2重合触媒のアルミニウム成分である前記の一般式  $AlR_3$  で表わされる有機アルミニウム化合物としては、アルミニウムトリメチル、アルミニウムトリエチル、アルミニウムトリブチル、アルミニウムトリフェニルなどを特に有利に使用することができる。

1・2重合触媒の一成分である二硫化炭素は特に限定されないが水分を含まないものであることが好ましい。

さらに1・2重合触媒の一成分である前記の一般式  $R(CN)_m$  で表わされるニトリル化合物としては、アセトニトリル、アジポニトリル、セバポニトリル、ベンゾニトリル、ベンザルニトリル、ベンジルニトリルなどを好適な例として挙げるこ

7

とができる。

この発明で使用する1・2重合触媒の各成分の添加順序は、前記のニトリル化合物を二硫化炭素の添加前に添加する条件を満足する限り特に限定されない。例えば、初めにコバルト成分および有機アルミニウム化合物を、前記のシス重合後の溶液に存在させ、ニトリル化合物を添加した後、二硫化炭素を添加する添加順序が特に好ましい。

1・2重合触媒の各成分の使用量は、シス重合触媒と同様に、触媒各成分の種類および組合せ、並びに重合条件によつて相違するが、1・2重合触媒のコバルト成分として、コバルト化合物またはコバルト錯化合物を使用する場合には、1・3-ブタジエン1モル当り、0.005ミリモル以上、特に0.01～5ミリモルのコバルト成分、0.1ミリモル以上、特に0.5～50ミリモルのアルミニウム成分、0.001ミリモル以上、特に0.005～10ミリモルの二硫化炭素、さらにアルミニウム成分に対するニトリル化合物のモル比  $R'(CN)m/Al$  が30以下、特に0.1～15であるニトリル化合物を使用することが好ましく、またコバルト成分として金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質を使用する場合には、1・3-ブタジエン100g当り、0.05～10gのコバルト成分を使用し、他の成分の使用量は、コバルト成分がコバルト化合物またはコバルト錯化合物の場合と同様であり、コバルト成分に対して、0.1～5重量部のアルミニウム成分を使用することが好ましい。

この発明の方法において、シス重合触媒のコバルト成分と1・2重合触媒のコバルト成分とが同一である場合には、シス重合時に、1・2重合にも必要な量のコバルト成分を合せて添加し、1・2重合の際には、残りの他の触媒成分のみを添加することもできる。

また、1・2重合触媒の一成分である一般式  $R'(CN)_m$  で表わされるニトリル化合物の添加量を変化させることによつて、最終生成ポリマーの1・2構造部分の融点を適当に110～210℃の範囲の温度に変化させることができる。最終生成ポリマーのゴム物性のうえから、前記の融点は110℃以上、特に好ましくは160℃以上であることが望ましい。

この1・2重合条件は、重合温度が-20～

8

80℃、特に5～50℃であり、重合圧力が常圧または加圧であり、重合時間が10分～10時間であることが好ましい。また1・3-ブタジエンの全重合溶液に対する濃度は3～40重量%であることが好ましい。

1・2重合用の溶媒は、シス重合用溶媒と同様である。

この発明の方法において使用される1・2重合触媒は、この出願人の出願に係る特願昭44-96254号明細書に記載の触媒と同様であり、この触媒単独で1・3-ブタジエンの重合に供した場合には、融点が110～210℃の広い範囲のシンジオタクチック1・2-ポリブタジエンを製造することができる。

この発明を実施する場合には、重合に供する1・3-ブタジエンおよび溶媒の全量をシス重合工程において添加してもよく、あるいは1・3-ブタジエンのシス重合工程では、1・3-ブタジエンおよび溶媒の一部を添加し、次いで1・2重合工程において、必要なブタジエンおよび/または溶媒の残量を添加してもよい。この際、重合系における1・3-ブタジエンの濃度は前記のように3～40重量%であることが望ましい。

また、この発明の方法は、バッチ式として同一重合容器内でシス重合とこれに続いて1・2重合とを行うことによつても、あるいは連続法として、シス重合域と、これに連なる1・2重合域とで1・3-ブタジエンを連続的に重合させることによつても、工業的に実施できる。

重合反応終了後ポリブタジエンを収得するには公知の方法を適用することができる。例えば、重合反応終了後、重合溶液に重合停止剤を入れて重合反応を停止し、メタノール、アセトンなどの沈殿剤を加えるか、あるいはフラッシュ（水蒸気を吹き込むかまたは吹き込まずして重合溶媒を蒸発除去する）して重合体を析出させ、分離後乾燥してポリブタジエンを得ることができる。

この発明の方法によつて得られるポリブタジエンは、1・2構造含有率が2～40%、特に好ましくは5～25%、更に好ましくは7～20%であり、シス-1・4構造含有率が60%以上、好ましくは75%以上、更に好ましくは80%以上であり、テトラリン中135℃の固有粘度  $[\eta]_{135^\circ\text{C}}^{\text{テトラリン}}$  が0.9～8、好ましくは1.2～

5 であり、1・2構造部分の融点は110℃以上、特に好ましくは160℃以上である。

この発明の方法の特色は、前述したように、最終生成ポリマー中のシス-1・4構造含量が60%以上となる量の特定のシス重合触媒の存在下にポリマーの $[\eta]_{30^\circ\text{C}}^{\text{トルエン}}$ が1.5~8となるまで1・3-ブタジエンをシス重合し、続いて、この重合系において新規な1・2重合触媒の存在下に1・3-ブタジエンを最終生成ポリマーの1・2構造含量が2~40%シス-1・4構造含量が60%以上、 $[\eta]_{135^\circ\text{C}}^{\text{テトラリン}}$ が0.9~8であるように重合すること、およびこのようにして得られたポリブタジエンは前述したミクロ構造を示し、これをゴム製品にしたときに、高シス-1・4-ポリブタジエンの耐磨耗性などの優れた性質を實質的に保有しながら、しかも引裂強度および屈曲亀裂特性における際立つた改善を示すものであることである。

この発明の方法によつて製造されたポリブタジエンの詳細な構造は必ずしも明らかではないが、参考例1における分別沈殿試験の結果や、比較例1~3と実施例とにおけるポリブタジエンの物性の比較結果から、この発明の方法によつて製造されたポリブタジエンには、シス-1・4-ポリブタジエンおよびシンジオタクチック-1・2-ポリブタジエンのほかに、シス-1・4-ポリブタジエンと1・2-ポリブタジエンとが結合したポリブタジエンが含まれていることが考えられる。すなわち、参考例1に示されるように、シス-1・4-ポリブタジエンとシンジオタクチック-1・2-ポリブタジエンとをブレンドしたものは分別沈殿により再び、シス-1・4-ポリブタジエンとシンジオタクチック-1・2-ポリブタジエンとに分離できるのに対して、この発明の方法によつて製造されたポリブタジエンは、同じ分別沈殿法によつてシス-1・4-ポリブタジエンと1・2-ポリブタジエンとに明瞭に分離することはできないし、シス-1・4-ポリブタジエンとシンジオタクチック-1・2-ポリブタジエンとをブレンドしたものから得られたゴム製品の物性とこの発明の方法によつて製造されたポリブタジエンから得られたゴム製品の物性とを比較すると、シス-1・4構造と1・2構造の含有率はほとんど同じであるにもかかわらず、ゴム製品の物性は両

者の間に大きな差違があり、この発明の方法によつて製造されたポリブタジエンから得られたゴム製品の方が特に、引裂強度、屈曲亀裂特性および引張強度において極めて優れている。

加硫した後にこのように極めて優れた物性を示すゴム製品になしうようなポリブタジエンは、従来公知の方法によつては全く製造することができないものであり、この発明の方法によつて初めて可能になったものである。

この発明の方法により得られるポリブタジエンは、従来、天然ゴムや高シス-1・4-ポリブタジエンに用いられている既知の配合剤、例えば、加硫剤、加硫促進剤、補強剤、充填剤、老化防止剤、顔料、プロセスオイル等を配合し、それ自体既知の方法で混練し、成形、加硫して任意のゴム製品とすることができる。また油展用の油と混練して、油展ゴム製品も製造できる。

この発明の方法によつて得られたポリブタジエンから得られたゴムは、特に引裂強度および屈曲亀裂特性が大きいので、チツピングの起り難いタイヤ製品にすることができる。

またこの発明の方法によつて得られたポリブタジエンを天然ゴムや他の合成ゴムとブレンドして使用することもできる。

次にこの発明の実施例を示す。実施例、比較例および参考例の記載において、ポリブタジエンのミクロ構造は赤外線吸収スペクトル分析法（アール・ハンプトン；アナリティカルケミストリー、21, 923 (1949)）により測定した。

また、固有粘度はシス重合後のポリマーについては30℃、トルエン中で測定した値であり、1・2重合後のポリマーについては、135℃、テトラリン中で測定した値である。

最後ポリマーの加硫物の物性値はJIS K-6301によつて測定した。ただし、引裂強度は前記の規格において、B型試験片を使用して測定した。なお屈曲亀裂特性は、亀裂長さが2mmから15mmに達するに要する屈曲回数で示した。

部は重量部である。

#### 実施例 1

空気を窒素ガスで置換した内容30ℓの攪拌機付ステンレス製反応槽中に脱水ベンゼン18kgに1・3-ブタジエン1.6kgを溶解した溶液を入れ、コバルトオクトエート4ミリモル、ジエチルアル

11

ミニウムモノクロライド84ミリモル、および1・★  
5-シクロオクタジエン(COD)70ミリモル  
を混入し、25℃で30分間攪拌し、シス重合じ  
た。ポリマーの固有粘度〔η〕は2.1であつた。  
シス重合後、直ちにトリエチルアルミニウム 5  
100ミリモルとアセトニトリル350ミリモル  
を加え、その後さらに二硫化炭素50ミリモルを  
添加し、25℃で120分間攪拌し、1・2重合  
を行つた。この重合溶液をフェニル-β-ナフチ  
ルアミン1%を含むメタノール18ℓに加えて、10  
ゴム状重合体を析出沈殿させ、このゴム状重合体  
を分離し、メタノールで洗浄した後、常温で真空  
乾燥した。

このようにして得られたポリブタジエンの収率  
は82重量%、固有粘度〔η〕は1.5、ムーニー 75  
粘度56ML<sub>1+4</sub>、マイクロ構造は、1・2構造  
10.3%、トランス-1・4構造1.1%、シス-  
1・4構造88.6%であり、1・2構造部分の融  
点は183℃であつた。

得られた上記のポリブタジエンは、下記の配合 20  
に従つてロールで配合し、140℃で40分間加  
硫を行つた。

## 配 合

ポリブタジエン 1.00 部  
オイル(エッソB1(ナフテン  
系プロセスオイル)) 8 部 ★

12

酸化亜鉛 5 部  
ステアリン酸 3 部  
老化防止剤(フェニル-β-ナ  
フチルアミン) 1 部  
HAFカーボン 50 部  
加硫促進剤CZ(シクロヘキシ  
ル-ベンゾチアジルスルフェン  
アמיד) 1 部  
硫 黄 1.5部

実施例1で得られたポリブタジエンの加硫物の  
物性を第2表に示す。

また比較例として第1表に示すようなミクロ構  
造、固有粘度〔η〕<sup>30℃</sup><sub>トルエン</sub>を有するポリマーを  
前記の配合にしたがつて配合し、140℃で40  
分間加硫した加硫物を第2表に示す。

ただし、第1表の比較例1のポリマーは、高シ  
ス-1・4-ポリブタジエン90部と特願昭44  
-96254号明細書に記載の方法で製造した融  
点183℃の1・2-ポリブタジエン10部との  
ブレンド物であり、比較例2のポリマーは、高シ  
ス-1・4-ポリブタジエン(市販品)であり、  
比較例3のポリマーは、この出願人の出願になる  
特願昭43-45615号明細書に記載の実施例  
25 1によつて得られたポリブタジエン(A)であ  
る。

第 1 表

比較例	ポリマー		固有粘度 〔η〕	マイクロ構造(%)		
				シスー 1・4	トランス ー1・4	1・2
1	ブレンド	シスー1・4ー ポリブタジエン	2.2	97.8	1.2	1.0
		1・2ーポリブ タジエン	1.5*	3.5	0.7	98.5
2	高シスー1・4ーポリブタ ジエン		2.2	98.0	0.9	1.1
3	ポリブタジエン(A)		2.4	79.7	19.3	1.0

\* この〔η〕は13.5℃でテトラリン中で測定した値である。



第 2 表

	300%モジュラス (kg/cm <sup>2</sup> )	伸び率 (%)	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	引裂強度 (kg/cm)	反撥弾性率 (%)	屈曲亀裂特性
実施例1	158	430	220	66	56	37000
比較例1	120	400	190	38	53	6000
" 2	100	430	180	31	65	4000
" 3	110	440	200	43	63	6000

第2表から明らかなように、この発明の方法によつて製造されたポリブタジエンは、引張強度、引裂強度および屈曲亀裂特性が、他のポリブタジエンからのゴムよりもはるかに大きく優れている。

## 実施例 2～7

シス重合触媒成分であるコバルトオクトエートおよびジエチルアルミニウムモノクロライドをそれぞれ第3表に示す化合物に変えたものは実施例\*

\*1と同様に実施してポリブタジエンを得た。それらのポリブタジエンの収率、固有粘度〔 $\eta$ 〕、マイクロ構造、ムーニー粘度( $ML_{1+4}$ )、1・2構造部分の融点を第3表に示す。

また、それぞれの実施例において得られたポリブタジエンを実施例1と同様に配合、加硫して得られた加硫物の物性を第4表に示す。

第 3 表

実施例	コバルト化合物または錯化合物	有機アルミニウム化合物	COD添加量 (ミリモル)	固有粘度〔 $\eta$ 〕		収率 (重量%)	ムーニー粘度 ( $ML_{1+4}$ )	融点 ( $^{\circ}C$ )	マイクロ構造(%)		
				シス重合後	1・2重合後				シス1・4	トランス1・4	1・2
2	コバルトナフテネート	ジエチルアルミニウムモノクロライド	70	2.2	1.6	77	58	181	88.5	1.0	10.5
3	コバルトオクトエート	ジブチルアルミニウムモノクロライド	70	1.9	1.3	75	54	182	88.2	0.9	9.9
4	"	ジエチルアルミニウムモノプロマイド	60	2.0	1.4	71	53	180	88.2	1.0	10.8
5	コバルトトリアセチルアセトネート	ジエチルアルミニウムモノクロライド	70	2.2	1.6	84	65	185	86.6	1.0	12.4
6	"	エチルアルミニウムセスキクロライド	41	1.8	1.3	80	57	178	86.9	1.0	12.1
7	塩化コバルトピリジン錯体	ジエチルアルミニウムモノクロライド	22	1.9	1.4	66	53	177	88.6	0.9	10.5

第 4 表

実施例	300%モジュラス (kg/cm <sup>2</sup> )	伸び率 (%)	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	引裂強度 (kg/cm)	反撥弾性率 (%)	屈曲亀裂特性
2	166	420	220	66	55	37000
3	149	440	230	63	56	36000
4	165	430	220	66	54	37000
5	179	420	240	69	53	40000
6	164	420	230	68	53	38000
7	158	430	220	63	55	37000

## 実施例 8

シス重合触媒の一成分であるコバルトオクトエートの代りに、塩化コバルト ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 51g を600ccの水に溶解し、金属亜鉛粉末150gを加え、約25℃で2時間攪拌し、その後固体を濾別、乾燥して得られた金属亜鉛上に金20属コバルトを電気化学的に析出させた物質(コバルト含有率18重量%)15gを使用し、ジエチルアルミニウムモノクロライドの使用量84ミルモルを150ミルモルにかえ、1・2重合触媒のコバルト成分としてコバルトナフテネート2ミル25モルを1・2重合する際に添加したほかは、実施例1と同様に実施して、シス重合後のポリマーの固有粘度 $[\eta]$ は2.0であり、1・2重合後、固有粘度 $[\eta]$ が1.4であり、マイクロ構造がシスー1・4構造8.78%、トランスー1・4構造1.230%、1・2構造11.0%であり、ムーニー粘度55  $\text{ML}_{1+4}$ 、1・2構造部分の融点180℃であるポリブタジエンが6.9重量%の収率で得られた。このポリブタジエンを実施例1と同様に加硫した加硫物の物性は、300%モジュラス17035  $\text{kg/cm}^2$ 、伸び率430%、引張強度240  $\text{kg/cm}^2$ 、引裂強度68  $\text{kg/cm}$ 、反撥弾性率54%、屈曲亀裂特性40000であつた。

## 実施例 9

1・2重合触媒の一成分であるコバルトナフテ40ネートを、1・2重合時に全く使用しなかつたほかは、実施例8と同様に実施して、シス重合後のポリマーの固有粘度 $[\eta]$ が2.0であり、1・2重合後の $[\eta]$ が1.4であるポリブタジエンが

15 6.7%の収率で得られた。このポリブタジエンは、マイクロ構造がシスー1・4構造8.6%、トランスー1・4構造1.2%、1・2構造10.2%であり、ムーニー粘度51  $\text{ML}_{1+4}$ 、融点176℃であつた。このポリブタジエンを実施例1と同様に加硫した加硫物の物性は、300%モジュラス154  $\text{kg/cm}^2$ 、伸び率440%、引張強度220  $\text{kg/cm}^2$ 、引裂強度62  $\text{kg/cm}$ 、反撥弾性率56%、屈曲亀裂特性34000であつた。

## 実施例 10

1・2重合触媒の一成分であるトリエチルアルミニウムの代りにトリイソブチルアルミニウムを使用したほかは、実施例5と同様に実施してポリブタジエンを得た。このポリブタジエンの性状、マイクロ構造を第5表に示し、このポリブタジエンを実施例1と同様に加硫した加硫物の物性を第6表に示す。

## 実施例 11

実施例1でシス重合時に添加したコバルトオクトエート4ミルモルを、シス重合時2ミルモル、1・2重合時2ミルモルと分割して添加する方法に変えたほかは、実施例1と同様に実施してポリブタジエンを得た。このポリブタジエンの性状を第5表に示し、加硫物の物性を第6表に示す。

## 実施例 12～14

1・2重合の重合条件とシクロオクタジエン(COD)の添加量を第5表に示したようにしたほかは実施例1と同様に実施してポリブタジエンを得た。このポリブタジエンの性状を第5表に示し、この加硫物の物性を第6表に示す。

第 5 表

実施例	COD 添加量 (ミリ モル)	1・2重合の重合条件			固有粘度( $\eta$ )		収率 (重量 %)	ムーニー 粘度 ( $ML_{1+4}$ )	融点 ( $^{\circ}C$ )	ミクロ構造(%)		
		重合温 度( $^{\circ}C$ )	重合時 間(分)	1・3- ブタジエ ン再添加 量(kg)	シス重 合後	1・2 重合後				シス- 1・4	トラン ス- 1・4	1・2
10	70	25	120	0	2.2	1.6	79	64	181	86.6	1.0	12.4
11	70	25	120	0	2.3	1.7	77	69	182	83.8	1.1	15.1
12	70	25	120	0	2.1	1.4	84	51	167	85.3	1.4	13.3
13	0	25	120	0	4.7	3.6	83	91	177	88.0	1.1	10.9
14	70	25	150	0.8	2.1	1.4	55	69	174	80.5	1.5	18.0

第 6 表

実施例	300%モ ジュラス (kg/cm <sup>2</sup> )	伸び率 (%)	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	引裂強度 (kg/cm)	反発弾性率 (%)	屈曲亀裂特性
10	169	400	230	67	53	40000
11	171	400	230	65	52	40000
12	166	420	210	61	54	29000
13*	155	440	210	64	57	34000
14	179	360	210	65	51	34000

\* 37.5 P.H.R芳香族油(富士興産 $\times$ 3)で油展した加硫物の物性

実施例 15~21

施例1と同様に実施してポリブタジエンを得た。

1・2重合触媒の一成分であるアセトニトリル このポリブタジエンの性状を第7表に示し、また  
350ミリモルの代りに、第7表に示すニトリル 30 加硫物の物性を第8表に示す。

化合物を第7表に示す量だけ使用したほかは、実

第 7 表

実施例	ニトリル化合物		固有粘度(η)		収率(%)	ムーニー 粘度 (ML <sub>1+4</sub> )	融点 (℃)	ミクロ構造(%)		
	化合物名	添加量 (ミリモル)	シス重 合後	1・2 重合後				シス- 1・4	トランス- 1・4	1・2
15	ベンゾニトリル	350	2.1	1.5	82	54	185	88.9	1.0	10.1
16	セバポニトリル	350	2.1	1.5	83	55	178	88.4	1.1	10.5
17	アジポニトリル	350	2.1	1.5	82	52	183	88.7	1.1	10.2
18	ベンジルニトリル	350	2.1	1.5	81	51	180	88.8	1.1	10.1
19	アセトニトリル	100	2.1	1.5	82	54	198	88.0	1.1	10.9
20	"	1000	2.1	1.4	77	48	148	91.8	1.1	7.1
21*	"	800	2.1	1.4	89	78	175	76.3	1.4	22.3

\* 実施例21ではトリエチルアルミニウムの使用量を200ミリモルとした。

第 8 表

実施例	300%モ ジュラス (kg/cm)	伸び率 (%)	引張強度 (kg/cm)	引裂強度 (kg/cm)	反撥弾性率 (%)	屈曲亀裂特性
15	146	430	220	65	55	36000
16	152	420	220	64	56	34000
17	156	420	230	65	56	36000
18	155	430	220	66	56	34000
19	163	410	230	65	55	38000
20	124	450	200	44	61	9000
21	180	310	190	57	48	25000

## 参考例 1

実施例1で得られたポリブタジエンおよび比較例1で使用した高シス-1・4-ポリブタジエン90部と1・2-ポリブタジエン10部とをブレンドしたものを、下記の分別沈殿法によつて沈殿部分と溶液部分とに分別し、各部分に含まれるポリブタジエンのミクロ構造を第9表に示す。

分別沈殿法：試料のポリブタジエン5gを200ccのn-ヘプタンとキシレンの1:1混合溶媒に60~70℃の温度で溶解し、次いで約-20℃に冷却してポリブタジエンの一部を析出

させ、得られたスラリーを0~10℃で遠心分離して沈殿部分と溶液部分とに分けた。沈殿部分は乾燥してポリブタジエンを得、溶液部分は多量のメタノール中に加えてポリブタジエンを析出させ乾燥した。

21

第 9 表

	実施例1のポリ ブタジエン		比較例1のブレ ンド物	
	沈殿 部分	溶液 部分	沈殿 部分	溶液 部分
シス-1・ 4構造 (%)	3 2.5	9 1.0	5.2	9 6.8
トランス -1・4 構造(%)	1.0	1.0	0.7	1.4
1・2構 造(%)	6 6.5	7.9	9 4.1	1.8

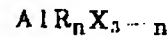
第9表から明らかであるように、この分別方法 15  
によつて、高シス-1・4-ポリブタジエンと1・  
2-ポリブタジエンとのブレンド物を各成分に分  
離することはできるが、この発明の方法によつて  
製造されたポリブタジエンを高シス-1・4-ポリ  
ブタジエンと1・2-ポリブタジエンとに明確 20  
に分離することはできない(沈殿部分の1・2構  
造含有率は6 6.5%であつて、コバルトオクトエ  
ートとトリエチルアルミニウムと二硫化炭素とア  
セトニトリルとの触媒系から得られたポリブタジ  
エンの1・2構造含有率9 5.8%よりもかなり低 25  
い値になつている)。このことから、この発明の  
方法によつて製造されたポリブタジエン中には、  
シス-1・4-ポリブタジエンと1・2-ポリブ  
タジエンとが結合したポリブタジエンが含まれて  
いることがわかる。

#### ⑦特許請求の範囲

1 不活性有機溶媒中で、コバルト化合物、コバ

22

ルト錯化合物または金属亜鉛上に金属コバルトを  
電気化学的に析出させた物質と、一般式



5 (ただし、Rは炭素数1~6のアルキル基、フェ  
ニル基またはシクロアルキル基であり、Xはハロ  
ゲン原子で、nは1.5~2の数字である)で表  
わされるハロゲン含有有機アルミニウム化合物と  
10 から得られるシス-重合触媒の存在下に、1・3  
-ブタジエンを重合してシス-1・4-ポリブタ  
ジエンを生成させ、続いてこの重合系に、さらに  
1・3-ブタジエンおよび/または前記溶媒を添  
加するかあるいは添加しないで、コバルト化合物、  
コバルト錯化合物または金属亜鉛上に金属コバル  
トを電気化学的に析出させた物質と、一般式



(ただし、Rは前記と同じである)で表わされる  
有機アルミニウム化合物と、二硫化炭素と、一般  
式  $R'(CN)_m$  (ただし、 $R'$  は炭素数1~10  
のアルキル基または炭素数7~10のアラルキル  
基または炭素数6~12のアリール基であり、m  
は1または2である)で表わされるニトリル化合  
物との4成分から得られる1・2重合触媒を存在  
させて、1・3-ブタジエンを重合し、1・2構  
造含有率が2~40%、シス-1・4構造含有率  
が60%以上である最終ポリブタジエンを生成さ  
30 せることを特徴とする、新規なポリブタジエンの  
製造法。

## ⑫ 特許公報(B2)

昭62-171

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>C 08 F 136/06  
2/06  
4/70  
6/00

識別記号

MPT  
MAZ  
MFG  
MFT

庁内整理番号

7167-4J  
7102-4J  
7167-4J  
7167-4J

⑭公告 昭和62年(1987)1月6日

発明の数 1 (全8頁)

⑬発明の名称 補強ポリブタジエンゴムの製造法

⑮特 願 昭56-208107

⑯公 開 昭58-109512

⑰出 願 昭56(1981)12月24日

⑱昭58(1983)6月29日

⑲発 明 者 前 原 信 則 市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉石油化学工場内

⑲発 明 者 宇 多 田 紀 文 市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉石油化学工場内

⑲発 明 者 小 田 泰 史 市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉石油化学工場内

⑲発 明 者 芦 高 秀 知 市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所内

⑲発 明 者 石 川 英 雄 東京都千代田区霞が関3丁目7番2号 宇部興産株式会社東京本社内

⑲出 願 人 宇 部 興 産 株 式 有 限 公 司 宇部市西本町1丁目12番32号

審 査 官 高 梨 操

1

2

## ⑳特許請求の範囲

1 不活性有機溶媒中で1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合し、ついで1, 2重合する方法において、

(a) 1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と、前記1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒との合計量1ℓ当り20ミリモル以下の割合の二硫化炭素とを混合し、

(b) 得られた混合液中の水分の濃度を調節し、

(c) ついで、シス-1, 4重合触媒の一成分である一般式  $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$

(ただし、Rは炭素数1~6のアルキル基、フェニル基またはシクロアルキル基であり、Xはハロゲン原子であり、nは1.5~2の数字である)で表わされるハロゲン含有の有機アルミ

ニウム化合物とシス-1, 4重合触媒の他の一成分であるコバルト化合物とを添加し、

得られた溶液を攪拌混合してシス-1, 4ポリブタジエンを生成させ、

(d) 得られた重合反応混合液に、前記二硫化炭素

以外の1, 2重合触媒の一成分である一般式  $\text{AlR}_2$ 、

(ただし、Rは前記と同じである)で表わされる有機アルミニウム化合物と、場合により1, 2重合触媒の他の一成分であるコバルト化合物とを添加し、

得られた溶液を攪拌混合して沸騰n-ヘキサン不溶分5~30重量%と沸騰n-ヘキサン可溶分95~70重量%とからなる最終ポリブタジエンゴムを生成させ、

(e) 得られた重合反応混合物に重合停止剤を添加して1, 3-ブタジエンの重合を停止した後、固形分であるポリブタジエンゴムを分離取得し、

(f) 残部の未反応の1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを含有する混合物から、蒸留によつて、二硫化炭素と1, 3-ブタジエンあるいは不活性有機溶媒とを分離することなく、1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを留分として取得し、これらを

前記の(a)工程に循環させる、  
ことを特徴とする補強ポリブタジエンゴムの製造  
法。

#### 発明の詳細な説明

この発明は、沸騰n-ヘキサン不溶分5~30重  
量%と沸騰n-ヘキサン可溶分95~70重量%と  
からなる補強ポリブタジエンゴムの製造法に  
関するものである。

1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合触媒の  
存在下に重合して得られるシス-1, 4ポリブ  
タジエンは、タイヤその他のゴム製品の原料として  
大量に製造されている。シス-1, 4ポリブタ  
ジエンから得られたゴム製品の物理的性質が、特に  
反発弾性の良いこと、発熱量の小さいこと、耐摩  
耗性の優れていることなどの点で天然ゴムからの  
製品よりも優れていることが、シス-1, 4ポリ  
ブタジエンの大量に使用されている理由の一つで  
ある。しかしながら、シス-1, 4ポリブタジ  
エンは、これから得られたゴム製品の引裂強度が小  
さく、耐屈曲亀裂成長特性が小さいという欠点を  
有している。

このシス-1, 4ポリブタジエンの有する欠点  
を改良したポリブタジエンゴムとして、1, 3-  
ブタジエンをシス-1, 4重合触媒の存在下に重  
合してシス-1, 4ポリブタジエンを生成させ、  
続いて1, 2重合触媒の存在下に1, 3-ブタ  
ジエンを重合することによって得られる新規なポリ  
ブタジエンが提案された(特公昭49-17666号公  
報)。

上記公報には、加硫すると引裂強度が大きく耐  
屈曲亀裂成長特性が優れたポリブタジエンの製造  
実験例が記載されている。

しかし、上記公報に記載されているポリブタ  
ジエンの製造法は、1, 2重合触媒の一成分として  
二硫化炭素を用いる方法であり、この二硫化炭素  
は1, 2重合槽に添加されており、重合反応終了  
後二硫化炭素を1, 3-ブタジエンや不活性有機  
溶媒と、特に1, 3-ブタジエンと蒸留によつて  
は完全に分離することが困難であり、一方、二硫  
化炭素は水分の不存在下にハロゲン含有の有機  
アルミニウム化合物と接触すると、特にコバルト化  
合物の共存下では、副反応を起こしやすく、この  
副反応で生成する副反応生成物が1, 3-ブタ  
ジエンのシス-1, 4重合を著るしく阻害するた

め、二硫化炭素の取扱いがむづかしく、そのため  
前記ポリブタジエンの製造を実用化することが困  
難であつた。

そこで、この発明者らは、上記の優れた物性を  
有するポリブタジエンゴムの連続的な製造法を提  
供することを目的として鋭意研究した結果、この  
発明を完成した。

すなわち、この発明は、不活性有機溶媒中で  
1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合し、つい  
で1, 2重合する方法において、

(a) 1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と、前  
記1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒との合  
計量1ℓ当たり20ミリモル以下の割合の二硫化炭  
素とを混合し、

(b) 得られた混合液中の水分の濃度を調節し、

(c) ついで、シス-1, 4重合触媒の一成分であ  
る

一般式  $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$

(ただし、Rは炭素数1~6のアルキル基、  
フェニル基またはシクロアルキル基であり、X  
はハロゲン原子であり、nは1.5~2の数字で  
ある)で表わされるハロゲン含有の有機アルミ  
ニウム化合物とシス-1, 4重合触媒の他の一  
成分であるコバルト化合物とを添加し、

得られた溶液を攪拌混合してシス-1, 4ポリ  
ブタジエンを生成させ、

(d) 得られた重合反応混合液に、前記二硫化炭素  
以外の1, 2重合触媒の一成分である一般式  
 $\text{AlR}_2$

(ただし、Rは前記と同じである)で表わさ  
れる有機アルミニウム化合物と、場合により  
1, 2重合触媒の他の一成分であるコバルト化  
合物とを添加し、

得られた溶液を攪拌混合して沸騰n-ヘキサ  
ン不溶分5~30重量%と沸騰n-ヘキサン可溶  
分95~70重量%とからなる最終ポリブタジ  
エンゴムを生成させ、

(e) 得られた重合反応混合物に重合停止剤を添  
加して1, 3-ブタジエンの重合を停止した後、  
固形分であるポリブタジエンゴムを分離取得  
し、

(f) 残部の未反応の1, 3-ブタジエンと不活性  
有機溶媒と二硫化炭素とを含有する混合物か  
ら、蒸留によつて、二硫化炭素と1, 3-ブタ

5

ジェンあるいは不活性有機溶媒とを分離することなく、1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを留分として取得し、これらを前記の(a)工程に循環させる、

ことを特徴とする補強ポリブタジエンゴムの製造法に関するものである。

この発明の方法によれば、シス-1, 4重合時の重合系に二硫化炭素を存在させるにも拘らず、シス-1, 4重合は悪影響を受けず、また重合反応終了後に二硫化炭素を分離除去する必要がないため二硫化炭素の分離設備が不要となり、二硫化炭素を再循環して使用することができ、さらに、1, 2重合槽の入口においてすでに二硫化炭素の濃度が均一になっているため1, 2重合触媒による1, 3-ブタジエンの重合反応が均一となり、1, 2重合槽内でのポリマーの付着量が減少し、連続運転時間を長くすることができる。

この発明の方法においては、(a)工程において、1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と、前記1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒との合計量1ℓ当たり20ミリモル以下の割合、好ましくは0.01~10ミリモルの割合の二硫化炭素とを混合することが必要である。混合する1, 2重合触媒の成分である二硫化炭素の量が前記の量より多くても、1, 2重合触媒の重合活性は向上せずむしろ二硫化炭素の未回収量が増大するので好ましくない。

前記の不活性有機溶媒としては、シス-1, 4ポリブタジエンを溶解しうる有機溶媒であれば特に制限はないが、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、n-ヘプタン、n-ヘキサンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロペンタンなどの脂環族炭化水素、およびそれらのハロゲン化物、例えば塩化メチレン、クロルベンゼンなどが挙げられる。

不活性有機溶媒と1, 3-ブタジエンとの割合は、不活性有機溶媒と1, 3-ブタジエンとの合計量に対する1, 3-ブタジエンの割合が3~40重量%であることが好ましい。

この発明の方法においては、(b)工程において、前述のようにして得られた混合液中の水分の濃度を調節する。この発明の方法において、混合液中に既に所定量の水が存在する場合には次の(c)工程に移ることができる。水分は、混合液1ℓ中に

6

0.5~5ミリモルの濃度で含有されることが好ましい。水分の濃度を調節する方法としては、それ自体公知の方法が採用できる。

この発明の方法においては、1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素との混合液中の水分の濃度を調節した後、好ましくは混合液を10℃以下に冷却した後、(c)工程において、前記の一般式 $AlR_nX_{3-n}$ で表わされるハロゲン含有の有機アルミニウム化合物およびコバルト化合物を添加し、得られた溶液を攪拌混合し1, 3-ブタジエンを重合してシス-1, 4ポリブタジエンを生成させる。この発明の方法においては、重合系にハロゲン含有の有機アルミニウム化合物およびコバルト化合物を添加する前に、前述のようにして、あらかじめ水分の濃度を調節しておき、所定量の水分と二硫化炭素とを均一に混合しておくことが必要であり、これによつて前述の二硫化炭素の副反応を抑制することができ、1, 3-ブタジエンのシス-1, 4重合時((c)工程)に重合系に二硫化炭素が存在するにも拘らず、高収率でシス-1, 4ポリブタジエンを得ることができるのである。

シス-1, 4重合触媒のアルミニウム成分である前記の一般式 $AlR_nX_{3-n}$ で表わされるハロゲン含有の有機アルミニウム化合物としては、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノブロマイド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライドなどを挙げることができる。

シス-1, 4重合触媒の他の成分であるコバルト化合物は、使用する不活性有機溶媒に可溶なものであればどのようなものでもよい。例えば、このようなコバルト化合物としては、コバルト(Ⅱ)アセチルアセトナート、コバルト(Ⅲ)アセチルアセトナートなどのコバルトのβ-ジケトン錯体、コバルトアセト酢酸エチルエステル錯体のようなコバルトβ-ケト酸エステル錯体、コバルトオクトエート、コバルトナフテネート、コバルトベンゾエートなどの炭素数6以上の有機カルボン酸のコバルト塩、塩化コバルトピリジン錯体、塩化コバルトエチルアルコール錯体などのハロゲン化コバルト錯体などを挙げることができる。

この発明の方法において、シス-1, 4重合触



媒の使用量は、1, 3-ブタジエン1モルに対して、ハロゲン含有の有機アルミニウム化合物が0.1ミリモル以上、特に0.5~50ミリモル、コバルト化合物が0.001ミリモル以上、特に0.005ミリモル以上であることが好ましい。また、コバルト化合物に対するハロゲン含有の有機アルミニウム化合物のモル比 (Al/Co) は5以上、特に15以上であることが好ましい。

この発明の方法においてシス重合の重合温度は、-20~80°C、特に5~50°Cが好ましく、重合圧力は常圧または加圧のいずれでもよく、重合時間 (シス重合槽内での平均滞留時間) は触媒濃度、モノマー濃度、重合温度などによつて異なるが通常10分~10時間の範囲が好ましい。また、シス重合はシス重合槽内にて溶液を攪拌混合して行なう。シス重合に用いる重合槽としては、高粘度液攪拌装置付きの重合槽、例えば、特公昭40-2645号公報に記載されている装置を用いることができる。

前記のシス重合は、シス-1, 4構造含有率90%以上、特に95%以上で、トルエン30°Cの固有粘度 $[\eta]$ トルエンが1.5~8、特に1.5~5であるシス-1, 4ポリブタジエンが生成するように行なうのが好ましい。 $[\eta]$ トルエンを適当な値にするために、公知の分子量調節剤、例えば、シクロオクタジエン、アレンなどの非共役ジエン類、またはブテン-1のような $\alpha$ -オレフィンを使用することができる。また、シス重合時のゲルの生成を抑制するために公知のゲル防止剤を使用することもできる。

この発明の方法においては、(d)工程において、シス重合工程で得られたシス-1, 4ポリブタジエン、シス-1, 4重合触媒および二硫化炭素を含有する重合反応混合液に、前記二硫化炭素以外の1, 2重合触媒の一成分である一般式 $AlR_3$ で表わされる有機アルミニウム化合物と、場合により1, 2重合触媒の他の一成分であるコバルト化合物とを添加し、得られた溶液を攪拌混合して1, 3-ブタジエンを重合し、沸騰n-ヘキサン不溶分5~30重量%と沸騰n-ヘキサン可溶分95~70重量%とからなる最終ポリブタジエンゴムを生成させる。

1, 2重合触媒のアルミニウム成分である前記の一般式 $AlR_3$ で表わされる有機アルミニウム化

合物としては、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウムなどを挙げることができる。

1, 2重合触媒のコバルト成分としては、前記のシス-1, 4重合触媒の一成分であるコバルト化合物として挙げられたものと同じものが挙げられる。

1, 2重合触媒の使用量は、触媒各成分の種類および組合せ、並びに重合条件によつて相違するが、1, 3-ブタジエン1モル当り、コバルト化合物が0.005ミリモル以上、特に0.01~5ミリモル、有機アルミニウム化合物が0.1ミリモル以上、特に0.5~50ミリモル、二硫化炭素が0.001ミリモル以上、特に0.01~10ミリモルであることが好ましい。

この発明の方法において、シス重合触媒のコバルト化合物と1, 2重合触媒のコバルト化合物とが同一である場合には、シス重合時に、1, 2重合にも必要な量のコバルト化合物を合わせて添加し、1, 2重合時には有機アルミニウム化合物を添加するだけにする条件を選ぶこともできる。また、1, 2重合に用いる二硫化炭素の量が(a)工程で混合した二硫化炭素の量だけでは不充分であるときには、(d)工程よりも前の工程において、例えば、(b)工程の水分の濃度を調節するときに追加の二硫化炭素を加えてもよい。

この発明の方法において、1, 2重合の重合温度は、-20~80°C、特に5~50°Cが好ましく、重合圧力は常圧または加圧のいずれでもよく、重合時間は10分~10時間の範囲が好ましい。また、1, 2重合は1, 2重合槽にて、溶液を攪拌混合して行なう。1, 2重合に用いる重合槽としては、1, 2重合中に重合反応混合物がさらに高粘度となり、ポリマーが重合槽内に付着しやすいので、特公昭40-2645号公報に記載されているような掻取り部材を備えた重合槽を用いることが好ましい。

1, 2重合の際、重合系における1, 3-ブタジエンの濃度は3~35重量%であることが好ましい。

この発明の方法においては、(e)工程において、前記の(d)工程：1, 2重合工程で得られたポリブタジエンゴム、未反応の1, 3-ブタジエン、二

硫化炭素、コバルト化合物、有機アルミニウム化合物および不活性有機溶媒を含有する重合反応混合物を、好ましくは重合停止槽に供給し、この重合反応混合物に、重合停止剤を添加して重合を停止した後、固形分であるポリブタジエンゴムを分離取得する。

前記の重合停止剤としては、前述の一般式  $AlR_nX_{3-n}$  で表わされるハロゲン含有の有機アルミニウム化合物および一般式  $AlR_3$  で表わされる有機アルミニウム化合物と反応する化合物であればよく、例えば、メタノール、エタノールなどのアルコール、水、塩酸、硫酸などの無機酸、酢酸、安息香酸などの有機酸、モノエタノールアミンやアンモニア、あるいは塩化水素ガスなどが挙げられる。これらは、単味で重合反応混合物に添加してもよく、水、アルコールに混合して添加してもよい。

1, 3-ブタジエンの重合を停止した後、重合反応混合物にメタノールなどの沈殿剤を加えるか、あるいはフラツシュ（水蒸気を吹きこむかあるいは吹きこまずして溶媒を蒸発除去する）し固形分である重合体を析出させ、分離乾燥してポリブタジエンゴムを得ることができる。このポリブタジエンゴムには、1, 3-ブタジエンの重合を停止した後の重合反応混合物あるいはポリブタジエンゴムのスラリーなどに老化防止剤を添加する方法などによって、老化防止剤を配合することが好ましい。

この発明の方法によって得られるポリブタジエンゴムは、沸騰  $n$ -ヘキサン不溶分が5~30重量%であり、沸騰  $n$ -ヘキサン可溶分が95~70重量%であり、沸騰  $n$ -ヘキサン不溶分の融点が180~215°Cである。

この発明の方法においては、(f)工程において、重合反応混合物から固形分であるポリブタジエンゴムを分離取得した残部の、未反応の1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを含有する混合物（通常回収溶剤といわれる）から、蒸留によって、二硫化炭素と1, 3-ブタジエンあるいは不活性有機溶媒とを分離することなく、1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを留分として取得し、これらを前記の(a)工程に循環させる。

前記の蒸留の際に、使用した不活性有機溶媒が

二硫化炭素よりも、非常に高い沸点を有している場合には、例えば、2つの蒸留塔を用いて、第1の蒸留塔によって大部分の二硫化炭素を含有する1, 3-ブタジエンを留分として得、第2の蒸留塔によって場合により少量の二硫化炭素を含有する不活性有機溶媒を留分として得る操作によって、または1つの蒸留塔を用いて、1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを留分として得る操作によって、二硫化炭素と他の2成分、特に1, 3-ブタジエンとを分離することなく、二硫化炭素を含有する1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とを留分として取得し、これらを前記の(a)工程に循環させる。

あるいは、使用した不活性有機溶媒が二硫化炭素に近い沸点を有している場合（例えば、不活性有機溶媒として塩化メチレンを用いた場合）には、第1の蒸留塔によって場合により少量の二硫化炭素を含有する1, 3-ブタジエンを留分として得、第2の蒸留塔によって大部分の二硫化炭素を含有する不活性有機溶媒を留分として得る操作によって、または、1つの蒸留塔によって、1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを留分として得る操作によって、二硫化炭素と他の2成分、特に不活性有機溶媒とを分離することなく、二硫化炭素を含有する1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とを留分として取得し、これらを前記の(a)工程に循環させる。

上記のようにして回収された1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とは、補充の1, 3-ブタジエンと混合して使用される。

以下、この発明の方法を実施するさいに不活性有機溶媒としてベンゼンのような1, 3-ブタジエンよりも高い沸点を有する溶媒を用いた一態様を示す第1図のフローシートを用いて、この発明をさらに説明する。ただし、この発明は以下の記載に限定されるものではない。

第1図において、フレッツシュ1, 3-ブタジエンタンク1から導管20により送入された1, 3-ブタジエンと、精製された回収溶剤タンク2から導管21により送入された精製された回収溶剤（1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素との混合液）とが混合機3にて混合される。得られた混合液は導管22を経て混合機4に導かれる。混合液には、導管23から適当量の水が供

給され、導管 2 4 から場合により補充の二硫化炭素が供給される（図面には示していないが、補充の二硫化炭素は導管 3 0 中に供給してもよい。）。混合機 4 において 1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素との混合液と水と、場合により補充の二硫化炭素とは均一に混合された後、導管 2 5 を経てシスー 1, 4 重合槽 5 に導かれる。また、シスー 1, 4 重合槽 5 には、導管 2 6 から、シクロオクタジエンのような分子量調節剤が、導管 2 7 から TPL のようなゲル防止剤が、導管 2 8 からハロゲン含有の有機アルミニウム化合物が、導管 2 9 からコバルト化合物がそれぞれ供給される。シスー 1, 4 重合槽 5 では、溶液を攪拌混合し 1, 3-ブタジエンを重合してシスー 1, 4 ポリブタジエンを生成させる。

シスー 1, 4 重合槽 5 で得られた重合反応混合液は、導管 3 0 を経て 1, 2 重合槽 6 に供給される。また、前記の 1, 2 重合槽 6 には、導管 3 1 からコバルト化合物が、導管 3 2 から一般式  $AlR_3$  で表わされる有機アルミニウム化合物がそれぞれ供給される。得られた溶液を攪拌混合して 1, 3-ブタジエンを重合し、沸騰  $n$ -ヘキサン不溶分 5~30 重量%と沸騰  $n$ -ヘキサン可溶分 95~70 重量%とからなる最終ポリブタジエンゴムを生成させる。1, 2 重合槽 6 中で 1, 3-ブタジエンを重合するさいに、不活性有機溶媒に不溶なポリマーが析出してき、かつ得られる重合反応混合物が高粘度となるため、1, 2 重合槽としては掻取り部材を備えた攪拌機付きの重合槽が好適に使用される。

1, 2 重合槽 6 で得られた重合反応混合物は、導管 3 3 を経て重合停止槽 4 0 に供給され、ついで導管 3 5 を経て補強ポリブタジエンゴム分離装置 7 に供給される。また、前記の重合反応混合物には、重合停止槽 4 0 において導管 3 4 から重合停止剤を供給して 1, 3-ブタジエンの重合を停止する。前記の補強ポリブタジエンゴム分離装置 7 としては、それ自体公知の装置、例えばスチームストリッパーと滲過器とを組合せた装置が使用される。補強ポリブタジエンゴム分離装置 7 によつて、重合反応混合物から、固形分である補強ポリブタジエンゴム 8 と、未反応の 1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを含有する液体の混合物とが分離される。

補強ポリブタジエンゴム分離装置 7 によつて固形分である補強ポリブタジエンゴムを分離した残部の前記の液体の混合物は、導管 3 6 を経て蒸留装置 9 に供給される。この蒸留装置 9（1 つの蒸留塔でもよく、2 つの蒸留塔でもよい）によつて、二硫化炭素と 1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とが留分として分離され、これらは導管 3 7 を経て、精製された回収溶剤タンク 2 に供給される。

また、蒸留装置 9 から高沸点物 1 0 が分離除去される。

この発明の方法によると、最終ゴム製品にしたときに優れた物性を示す補強ポリブタジエンゴムを連続的に製造することができる。

次に実施例を示す。実施例の記載において、補強ポリブタジエンゴムの沸騰  $n$ -ヘキサン不溶分は、2 g の補強ポリブタジエンゴムを 200 ml の  $n$ -ヘキサンに室温で溶解させた後、不溶分を 4 時間ソクスレー抽出器によつて抽出し、抽出残分を真空乾燥し、その重量を精秤して求めたものである。また、沸騰  $n$ -ヘキサン可溶分は、上記のようにして得られた  $n$ -ヘキサン溶解分およびソクスレー抽出器による抽出分から  $n$ -ヘキサンを蒸発除去した後、真空乾燥し、その重量を精秤して求めたものである。また、補強ポリブタジエンゴムの  $n$ -ヘキサン可溶分およびシスー 1, 4 重合後のポリブタジエンゴムのシスー 1, 4 構造含有率は赤外吸収スペクトル (IR) により測定し、 $n$ -ヘキサン不溶分の 1, 2-構造含有率は核磁気共鳴スペクトル (NMR) により測定し、 $n$ -ヘキサン不溶分の融点は自記差動熱量計 (DSC) による吸熱曲線のピーク温度により決定した。

また、補強ポリブタジエンゴムの  $n$ -ヘキサン可溶分およびシスー 1, 4 重合後のポリブタジエンの極限粘度  $[\eta]$  については 30°C、トルエン中で測定した値であり、補強ポリブタジエンゴムの  $n$ -ヘキサン不溶分の還元粘度  $\eta_{sp}/C$  については、135°C、テトラリン中で測定した値である。

また、溶液中の二硫化炭素の含有量は、株式会社日立製作所製の蛍光光度検出器を持つガスクロマトグラフィーを使用し、充填剤としてクロモソルブ 102 を用いて測定し、算出した。

実施例

1, 3-ブタジエンを23.7重量%、二硫化炭素を10mg/ℓの濃度で含有するベンゼンの溶液から脱水塔により水分を除き、得られた溶液に水分を38mg (2.1ミリモル) / ℓの割合で添加後、攪拌翼付の混合槽で混合し溶解させた。この溶液を、  
5 -3℃に冷却後、内容積20ℓのリボン型攪拌翼付のステンレス製オートクレーブで外筒に温度調節用のジャケットを備え、-10℃のCaCl<sub>2</sub>水溶液を該ジャケットに循環させたシス-1, 4重合槽に毎時50ℓの割合で供給し、ジエチルアルミニウム  
10 モノクロライドを毎時25.5g、1, 5-シクロオクタジエンを毎時60.0g、TPL (ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート) を毎時7.0g、コバルトオクトエートを毎時253mg供給し、重合温度40℃、平均滞留時間24分間にて攪拌混合下に  
15 1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合した。このシス-1, 4重合による1時間当りのポリブタジエン生成量は3.20kgであり、このポリブタジエンは、シス-1, 4構造含有率が98%以上であり、 $[\eta]$ が1.7であり、200メツシュの金網を用  
20 いて測定したゲル分が0.02%であった。

シス-1, 4重合槽で得られた重合反応混合液を、シス-1, 4重合槽と同じ型の重合槽である1, 2重合槽に毎時50ℓの割合で連続的に供給し、トリエチルアルミニウムを毎時27.0g、コバ  
25 ルトオクトエートを毎時840mg供給し、重合温度40℃、平均滞留時間24分間にて攪拌混合下に1, 3-ブタジエンを1, 2重合した。得られた重合反応混合物を攪拌翼付混合槽に連続的に供給し、これに2, 6-ジ第3ブチル-4-メチルフェノ  
30 ールをゴムに対して1PHR加え、さらに少量のメタノールを混入して重合を停止した。この混合物を、攪拌翼付の溶剤蒸発槽 (スチームストリッパー) に毎時120ℓで供給し、熱水および4 kg/cm<sup>2</sup> Gの飽和水蒸気を供給し、混合物を熱水中に分散  
35 させ、溶剤を蒸発させた。

蒸発槽からスラリーを抜き出し、水と分散ポリブタジエンの屑 (クラム) とを分離した後、クラムを常温で真空乾燥して補強ポリブタジエンゴム

を得た。

14時間連続的に重合して、重合時間1時間当たり平均3.60kgの補強ポリブタジエンゴムが得られた。この補強ポリブタジエンゴムは、沸騰n-ヘキサン不溶分が11.3重量%であり、沸騰n-ヘキサン不溶分は融点が206℃であり、 $\eta_{sp}/C$ が2.0 (dl/g) であり、1, 2-構造含有率が93.0%であり、沸騰n-ヘキサン可溶分はシス-1, 4構造含有率が97.1%であり、 $[\eta]$ が1.7であつ  
10 た。

重合反応終了後、1, 3-ブタジエンのベンゼン溶液を毎時50ℓの割合で30分間流した後、重合槽内の攪拌翼および内壁に付着しているポリマーをかきおとし、真空乾燥して付着ポリマーを得  
15 た。付着ポリマー量は、シス重合槽では18g (うちゲル分が8g)、1, 2重合槽では95gであった。

一方、蒸発槽から蒸発した溶媒は冷却凝縮して水相と溶剤層とに分離後、得られた溶剤 (回収溶剤という) から、以下のようにして1, 3-ブタジエンとベンゼンと二硫化炭素とを回収した。

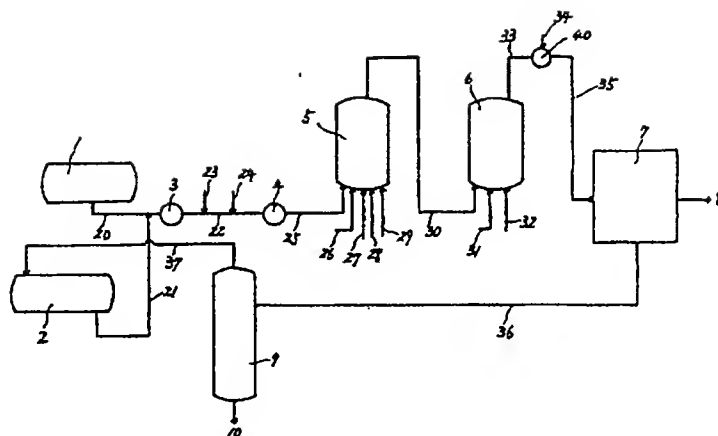
1, 3-ブタジエンを16.1重量%、二硫化炭素を12mg/ℓの割合で含有する前記の回収溶剤500ℓから、蒸留によつて高沸点物を除き、重合溶剤とし、重合溶剤を再使用した。前記蒸留により、回収溶剤中の二硫化炭素と1, 3-ブタジエンとベンゼンとが回収された。

#### 図面の簡単な説明

1: フレツシュ1, 3-ブタジエンタンク、  
2: 精製された回収溶剤タンク、3, 4: 混合機、5: シス-1, 4重合槽、6: 1, 2重合槽、7: 補強ポリブタジエンゴム分離装置、8: 補強ポリブタジエンゴム、9: 蒸留装置、10: 高沸点物、20~37: 導管、40: 重合停止槽

第1図は、この発明の方法を実施するさいに不活性有機溶媒としてベンゼンのような1, 3-ブタジエンの沸点よりも高い沸点を有する不活性有機溶媒を用いた一態様を示すフローシートの概略図である。

第 1 図



## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭 63 - 36324

⑤ Int. Cl. 4

C 08 F 295/00  
4/60  
6/10

識別記号

MRK

庁内整理番号

6681-4J

②④公告 昭和63年(1988)7月20日

発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 補強ポリブタジエンゴムの製造方法

⑰ 特 願 昭56-208108

⑱ 公 開 昭58-109513

⑲ 出 願 昭56(1981)12月24日

⑳ 昭58(1983)6月29日

⑳ 発 明 者 前 原 信 則 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉  
石油化学工場内  
㉑ 発 明 者 宇 多 田 紀 文 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉  
石油化学工場内  
㉒ 発 明 者 小 田 泰 史 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉  
石油化学工場内  
㉓ 発 明 者 芦 高 秀 知 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高  
分子研究所内  
㉔ 発 明 者 石 川 英 雄 東京都千代田区霞が関3丁目7番2号 宇部興産株式会社  
東京本社内  
㉕ 出 願 人 宇 部 興 産 株 式 有 限 公 司 山口県宇部市西本町1丁目12番32号  
審 査 官 柿 沢 紀 世 雄

1

2

## ㉖ 特許請求の範囲

1 1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合し、  
ついで1, 2-重合する方法において、

(a) 1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とを混  
合し、

(b) 得られた1, 3-ブタジエンの不活性有機溶  
媒溶液中の水分の濃度を調節し、

(c) 得られた溶液にシス-1, 4重合触媒の一成  
分である一般式  $AlR_2X$  (ただし、Rは炭素数1  
~6のアルキル基、フェニル基またはシクロア  
ルキル基であり、Xはハロゲン原子である。)   
で表わされるハロゲン含有の有機アルミニウム  
化合物を添加し、得られた混合液をコバルト化  
合物の不存在下に1分間以上熟成した後、

(d) シス-1, 4重合触媒の他の一成分であるコ  
バルト化合物を添加し、得られた溶液を攪拌混  
合し1, 3-ブタジエンを重合してシス-1,  
4ポリブタジエンを生成させ、

(e) 得られた重合反応混合液中に、コバルト化  
合物と一般式  $AlR_2$    
(ただし、Rは前記と同じである。) で表わ

される有機アルミニウム化合物と、二硫化炭素  
とから得られる1, 2重合触媒を存在させて、  
1, 3ブタジエンを重合し、沸騰n-ヘキサン  
不溶分5~30重量%と沸騰n-ヘキサン可溶分  
95~70重量%とからなる最終ポリブタジエンゴ  
ムを生成させ、

(f) 得られた重合反応混合物に重合停止剤を添加  
した後、固形分であるポリブタジエンゴムを分  
離取得し、

(g) 残部の未反応の1, 3-ブタジエン、不活性  
有機溶媒および二硫化炭素を含有する混合物か  
ら、蒸留によつて1, 3-ブタジエンと不活性  
有機溶媒とを留分として取得するとともに、二  
硫化炭素を分離除去し、二硫化炭素を実質的に  
含有しない1, 3-ブタジエンと不活性有機溶  
媒とを前記の(a)工程に循環させる、  
ことを特徴とする補強ポリブタジエンゴムの製造  
方法。

## 発明の詳細な説明

この発明は、沸騰n-ヘキサン不溶分5~30重  
量%と沸騰n-ヘキサン可溶分95~70重量%とか

3

らなる補強ポリブタジエンゴムの製造方法に関するものである。

1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合触媒の存在下に重合して得られるシス-1, 4構造含有率の高いシス-1, 4ポリブタジエンは、タイヤその他のゴム製品の原料として大量に製造、販売されている。シス-1, 4ポリブタジエンから得られたゴム製品の物理的性質が、特に反発弾性の良いこと、発熱量の小さいこと、耐摩耗性の優れていることなどの点で天然ゴムからのゴム製品よりも優れていることが、シス-1, 4ポリブタジエンの大量に使用されている理由の一つである。しかしながら、シス-1, 4ポリブタジエンは、これから得られたゴム製品の引裂強度が小さく、耐屈曲亀裂成長特性が小さいという欠点を有している。

このシス-1, 4ポリブタジエンの有する欠点を改良したポリブタジエンゴムとして、1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合触媒の存在下に重合してシス-1, 4ポリブタジエンを生成させ、続いて1, 2重合触媒の存在下に1, 3-ブタジエンを重合することによつて得られる新規なポリブタジエンが提案された(特公昭49-17666号)。

上記公報には、加硫すると引裂強度が大きく耐屈曲亀裂成長性が優れたポリブタジエンの製造実

験例が記載されている。  
しかし、上記公報に記載されているポリブタジエンの製造法は、1, 2重合触媒の一成分として二硫化炭素を用い、この二硫化炭素を1, 2重合槽に添加する方法であり、二硫化炭素は重合反応終了後1, 3-ブタジエンや不活性有機溶媒と、特に1, 3-ブタジエンと、蒸留によつては完全に分離することが困難であり、二硫化炭素の取扱いがむづかしく、そのため前記ポリブタジエンの製造を実用化することが困難であつた。

そこで、この発明者らは、上記の優れた物性を有するポリブタジエンゴムの連続的な製造方法を提供することを目的として鋭意研究した結果、蒸留と二硫化炭素の吸着分離処理あるいは二硫化炭素付加物分離処理などの処理とを組み合わせ、二硫化炭素と1, 3-ブタジエンおよび不活性有機溶媒とを分離することによつて、この目的が達成されることを見出し、この発明を完成した。

すなわち、この発明は、1, 3-ブタジエンを

4

シス-1, 4重合し、ついでシンジオー-1, 2重合する方法において、

(a) 1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とを混合し、

(b) 得られた1, 3-ブタジエンの不活性有機溶媒溶液中の水分の濃度を調節し、

(c) 得られた溶液に、シス-1, 4重合触媒の一成分である一般式 $\text{AlR}_x$ (ただし、Rは炭素数1~6のアルキル基、フェニル基またはシクロアルキル基であり、Xはハロゲン原子である。)で表わされるハロゲン含有の有機アルミニウム化合物を添加し、得られた混合液をコバルト化合物の不存在下に1分間以上熟成した後、

(d) シス-1, 4重合触媒の他の一成分であるコバルト化合物を添加し、得られた溶液を攪拌混合し1, 3-ブタジエンを重合してシス-1, 4ポリブタジエンを生成させ、

(e) 得られた重合反応混合液中に、コバルト化合物と一般式 $\text{AlR}_x$ (ただし、Rは前記と同じである。)で表わされる有機アルミニウム化合物と、二硫化炭素とから得られる1, 2重合触媒を存在させて、1, 3-ブタジエンを重合し、沸騰 $n$ -ヘキサン不溶分5~30重量%と沸騰 $n$ -ヘキサン可溶分95~70重量%とからなる最終ポリブタジエンゴムを生成させ、

(f) 得られた重合反応混合物に重合停止剤を添加した後、固形分であるポリブタジエンゴムを分離取得し、

(g) 残部の未反応の1, 3-ブタジエン、不活性有機溶媒および二硫化炭素を含有する混合物から、蒸留によつて1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とを留分として取得するとともに、二硫化炭素を分離除去し、二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とを前記の(a)工程に循環させる、

ことを特徴とする補強ポリブタジエンゴムの製造方法に関するものである。

この発明の方法においては、最初の(a)工程において、1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とを、好ましくは1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とに合計量に対する1, 3-ブタジエンの割合が3重量%以上、特に3~40重量%の範囲となるように混合する。

ついで(b)工程において、前述のようにして得ら

れた1, 3-ブタジエンの不活性有機溶媒溶液中の水分の濃度を調節する。この発明の方法において、溶液中に既に所定量の水が存在する場合には、次の(c)工程に移ることができる。水分は、前記の溶液1ℓ中に0.5〜5ミリモルの濃度で含有

されることが好ましい。水分の濃度を調節するにはそれ自体公知の方法が採用できる。

この発明の方法においては、溶液中の水分の濃度を調節した後、(c)工程において、得られた溶液にシスー1, 4重合触媒の一成分である一般式  $\text{AlR}_2\text{X}$  で表わされるハロゲン含有の有機アルミニウム化合物を添加し、得られた混合液をコバルト化合物の不存在下に1分間以上熟成する。この発明において、前記の方法によつてハロゲン含有の有機アルミニウム化合物を添加した混合液を、コバルト化合物の不存在下に熟成することが必要であり、これによつて、シスー1, 4重合触媒の活性が向上し、シス重合時のゲルの生成を抑制することができ、シス重合槽内へのポリマー（ゲルを含む）の付着を抑制することができ、このためシス重合だけでなく、1, 2重合も含めた全体の連続重合時間をのばすことができる。前記の熟成効果は、熟成後の溶液中に水分を入れないようにすると顕著である。1, 3-ブタジエンを含有しない混合液を熟成しても、あるいはハロゲン含有の有機アルミニウム化合物のかわりにコバルト化合物を添加した混合液を熟成しても熟成の効果は小さく、シス重合槽内へのポリマーの付着を抑制することはできない。

ハロゲン含有の有機アルミニウム化合物を添加した混合液を熟成する時間は、1分間以上、好ましくは2分〜2時間であり、熟成する温度は10〜80℃、特に10〜50℃が好ましい。熟成する時間が1分間より少ないと、熟成の効果が小さくなる。

前記の不活性有機溶媒としては、形成されるシスー1, 4ポリブタジエンを溶解しうる有機溶媒であれば特に制限はないが、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、n-ヘプタン、n-ヘキサンなどの脂族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素などの炭化水素溶媒、およびそれらのハロゲン化物、例えば塩化メチレン、クロルベンゼンなどが挙げられ、特に炭化水素溶媒が好適に使用できる。

シスー1, 4重合触媒のアルミニウム成分である前記の一般式  $\text{AlR}_2\text{X}$  で表わされるハロゲン含有の有機アルミニウム化合物としては、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノプロマイド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライドなどを挙げるることができる。前記のハロゲン含有の有機アルミニウム化合物の使用量は、1, 3-ブタジエン1モルに対して0.1ミリモル以上、特に0.5〜50ミリモルが好ましい。

1, 3-ブタジエンおよび水分を含有する不活性有機溶媒溶液にハロゲン含有の有機アルミニウム化合物を添加した混合液を熟成した後、好ましくは得られた熟成溶液を10℃以下に冷却した後、(d)工程において、シスー1, 4重合触媒の他の一成分であるコバルト化合物を添加し、得られた溶液を攪拌混合し1, 3-ブタジエンを重合してシスー1, 4ポリブタジエンを生成させる。

シスー1, 4重合触媒の一成分であるコバルト化合物は、使用する不活性有機溶媒に可溶なものであればどのようなものでもよい。例えば、このようなコバルト化合物としては、コバルト(Ⅱ)アセチルアセトナート、コバルト(Ⅲ)アセチルアセトナートなどのコバルトのβ-ジケトン錯体、コバルトアセト酢酸エチルエステル錯体のようなコバルトのβ-ケト酸エステル錯体、コバルトオクトエート、コバルトナフテネート、コバルトベンゾエートなどの炭素数6以上の有機カルボン酸のコバルト塩、塩化コバルトピリジン錯体、塩化コバルトエチルアルコール錯体などのハロゲン化コバルト錯体などを挙げるができる。

コバルト化合物の使用量は、1, 3-ブタジエン1モルに対して0.001ミリモル以上、特に0.005ミリモル以上であることが好ましい。

また、コバルト化合物に対するハロゲン含有の有機アルミニウム化合物のモル比(Al/Co)は5以上、特に15以上であることが好ましい。

この発明の方法においてシス重合の重合温度は、-20〜80℃、特に5〜50℃が好ましく、重合圧力は常圧または加圧のいずれでもよく、重合時間（重合槽内での平均滞留時間）は10分〜10時間の範囲が好ましい。また、シス重合はシス重合反応槽にて溶液を攪拌混合して行なう。シス重合に用いる重合反応槽としては、高粘度液攪拌装置付きの重合反応槽、例えば、特公昭40-2645号公報



に記載されている装置を用いることができる。

前記のシス重合は、シス-1, 4構造含有率90%以上、特に95%以上で、トルエン30℃の固有粘度 $[\eta]^{30^\circ\text{C}}_{\text{トルエン}}$ 1.5~8、特に1.5~5であるシス-1, 4ポリブタジエンが生成するように行なうのが好ましい。 $[\eta]^{30^\circ\text{C}}_{\text{トルエン}}$ を適当な値とするために、公知の分子量調節剤、例えば、シクロオクタジエン、アレンなどの非共役ジエン類、またはエチレン、プロピレン、ブテン-1などの $\alpha$ -オレフィンを使用することができる。また、シス重合時のゲルの生成をさらに抑えるために公知のゲル防止剤を使用することもできる。

この発明の方法においては、(e)工程において、前記の(d)工程：シス重合工程で得られた重合反応混合液中に、コバルト化合物と一般式 $\text{AlR}_3$ で表わされる有機アルミニウム化合物と、二硫化炭素とから得られる1, 2重合触媒を存在させて、1, 3-ブタジエンを重合し、沸騰 $n$ -ヘキサン不溶分5~30重量%と沸騰 $n$ -ヘキサン可溶分95~70重量%とからなる最終ポリブタジエンゴムを生成させる。

1, 2重合触媒のアルミニウム成分である前記の一般式 $\text{AlR}_3$ で表わされる有機アルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウムなどを挙げる事ができる。

1, 2重合触媒の一成分である二硫化炭素は特に限定されないが水分を含まないものであることが好ましい。

1, 2重合触媒のコバルト成分としては、前記のシス重合触媒の一成分であるコバルト化合物として挙げられたものと同じものが挙げられる。

1, 2重合触媒の使用量は、触媒各成分の種類および組合せ、並びに重合条件によつて相違するが、1, 3-ブタジエン1モル当り、コバルト化合物が0.005ミリモル以上、特に0.01~5ミリモル、有機アルミニウム化合物が0.1ミリモル以上、特に0.5~50ミリモル、二硫化炭素が0.001ミリモル以上、特に0.01~10ミリモルであることが好ましい。

この発明の方法において、シス重合触媒のコバルト化合物と1, 2重合触媒のコバルト化合物とが同一である場合には、シス重合時に、1, 2重

合にも必要な量のコバルト化合物を合わせて添加し、1, 2重合時には有機アルミニウム化合物と二硫化炭素とを添加するだけにする条件を選ぶこともできる。

この発明の方法において1, 2重合の重合温度は、-20~80℃、特に5~50℃が好ましく、重合圧力は常圧または加圧のいずれでもよく、重合時間は10分~10時間の範囲が好ましい。また、1, 2重合は1, 2重合槽にて、溶液を攪拌混合して行なう。1, 2重合に用いる重合槽としては、1, 2重合中に重合反応混合物がさらに高粘度となり、ポリマーが重合槽内に付着しやすいので、特公昭40-2645号公報に記載されているような掻取り部材を備えた重合槽を用いることが好ましい。

1, 2重合の際、重合系における1, 3-ブタジエンの濃度は3~35重量%であることが好ましい。

この発明の方法においては、(f)工程において、前記の(e)工程：1, 2重合工程で得られたポリブタジエンゴム、未反応の1, 3-ブタジエン、二硫化炭素、コバルト化合物、有機アルミニウム化合物および不活性有機溶媒を含有する重合反応混合物を、好ましくは重合停止槽に供給し、この重合反応混合物に、重合停止剤を添加して重合を停止した後、固形分であるポリブタジエンゴムを分離取得する。

前記の重合停止剤としては、前述の一般式 $\text{AlR}_3\text{X}$ で表わされるハロゲン含有の有機アルミニウム化合物および一般式 $\text{AlR}_3$ で表わされる有機アルミニウム化合物と反応する化合物であればよく、例えば、メタノール、エタノールなどのアルコール、水、塩酸、硫酸などの無機酸、酢酸、安息香酸などの有機酸、モノエタノールアミンやアンモニア、あるいは塩化水素ガスなどが挙げられる。これらは、単味で重合反応混合物に添加してもよく、水、アルコールに混合して添加してもよい。

1, 3-ブタジエンの重合を停止した後、重合反応混合物にメタノールなどの沈殿剤を加えるか、あるいはフラツシュ（水蒸気を吹きこむかあるいは吹きこまずして揮発分を蒸発除去する。）し固形分である重合体を析出させ、分離乾燥してポリブタジエンゴムを得ることができる。このポ

リブタジエンゴムには、1, 3-ブタジエンの重合を停止した後の重合反応混合物あるいはポリブタジエンゴムのスラリーなどに老化防止剤を添加する方法などによつて、老化防止剤を配合することが好ましい。

この発明の方法によつて得られるポリブタジエンゴムは、沸騰n-ヘキサン不溶分が5~30重量%であり、沸騰n-ヘキサン可溶分95~70重量%であり、沸騰n-ヘキサン不溶分の融点が180~215°Cである。

この発明の方法においては、(g)工程において、重合反応混合物から固形分であるポリブタジエンゴムを分離取得した残部の、未反応の1, 3-ブタジエン、不活性有機溶媒および二硫化炭素を含有する混合物（通常回収溶剤といわれる）から、蒸留によつて1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とを留分として取得し、一方二硫化炭素の吸着分離処理あるいは二硫化炭素付加物分離処理などの処理によつて、二硫化炭素を分離除去し、二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とを回収する。

前記の3成分を含有する混合物から、アミノ基含有イオン交換樹脂のような塩基性陰イオン交換樹脂を用いる吸着分離処理によつて二硫化炭素を分離除去するか、あるいは、二硫化炭素と反応して、不活性有機溶媒に不溶な付加物、水溶性の付加物、あるいは1, 3-ブタジエンおよび不活性有機溶媒よりも明らかに高い沸点を有する付加物を形成する窒素含有化合物を二硫化炭素と反応させ、生成した付加物を溶液からそれ自体公知の方法で分離する二硫化炭素付加物分離処理によつて二硫化炭素を分離除去した後、蒸留によつて、二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とを留分として回収することができる。

また、前記の3成分を含有する混合物から、蒸留によつて、前記の3成分を留分として回収し、この留分から、前述の吸着分離あるいは二硫化炭素付加物分離処理によつて二硫化炭素を分離除去することによつても、二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とを回収することができる。

または、前記の3成分を含有する混合物から、蒸留によつて、二硫化炭素を含有する1, 3-ブ

タジエンを留分として、二硫化炭素を実質的に含有しない不活性有機溶媒を釜残として取得し、前記の留分から、前述の吸着分離あるいは二硫化炭素付加物分離処理によつて二硫化炭素を分離除去し、一方、前記の釜残から蒸留によつて不活性有機溶媒を留分として取得することによつても、二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とを回収することができる。

前記の塩基性陰イオン交換樹脂を用いる二硫化炭素の吸着分離処理は、バッチ法で行なつてもよく、あるいは流通法で行なつてもよく、5~60°Cで1~60分間（滞留時間）行なうことが好ましい。前記の塩基性陰イオン交換樹脂としては、一般に市販されているアンバーライトIR-45、ダイイオンWA-21、ダウエックス3、デューライトA-7などの弱塩基性陰イオン交換樹脂を用いることができる。バッチ法で処理する場合には、塩基性陰イオン交換樹脂の量は処理する溶液100容量部当り0.1~10容量部が好ましい。また、流通法で処理する場合には、空間速度（Space Velocity）〔1時間当りの通流量（ml/hr）を充填剤の体積（ml）で除した値で通常単位を付さないで示される〕は2~15が好ましい。塩基性陰イオン交換樹脂は処理前に不活性有機溶媒で膨潤させるのが好ましい。また、弱塩基性陰イオン交換樹脂を用いて二硫化炭素を除去する際に、微量のH<sub>2</sub>Sが副生するので、弱塩基性陰イオン交換樹脂で処理した液をさらに水洗するか、あるいはダイイオンPA-316のような強塩基性陰イオン交換樹脂を用いてH<sub>2</sub>Sを除くのが好ましい。

また、前記の二硫化炭素付加物分離処理は、処理する溶液中に、該溶液中に含有される二硫化炭素1モルに対して1~20モルの窒素含有化合物を添加し、5~60°Cで5~120分間攪拌混合して二硫化炭素と窒素含有化合物とを反応させた後、反応生成物を溶液から分離して行なうことが好ましい。前記の反応生成物を含む溶液を水洗、蒸留、逕過あるいは遠心分離などして、溶液から二硫化炭素と窒素含有化合物との反応生成物を分離すればよい。前記の窒素含有化合物としては、メラミン、グアニジン、エチレンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、1, 12-ドデカメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジエチルアミン、n-オクタールアミン、n-ラウロアミン、ジ

—*n*—ブチルアミンなどの脂肪族アミン：アニリン、2, 4—ジアミノフェノール、2, 4—ジアミノトルエン、2, 6—ジアミノトルエン、2, 2′—ジアミノジフェニルメタン、2, 4′—ジアミノジフェニルメタン、4, 4′—ジアミノジフェニルメタン、*o*—フェニレンジアミン、*m*—フェニレンジアミン、*p*—フェニレンジアミン、3, 5—ジアミノ安息香酸、*p*—ジアミノアゾベンゼン、4, 4′—ジアミノジフェニルアミン、ベンジジン、3, 3′—ジアミノベンジジン、1, 2, 4, 5—テトラアミノベンゼン、*p,p'*—ジアミノジフェニルオキサイド、ピペリジン、ベンジルアミンなどの芳香族アミン、シクロヘキシルアミン、シクロペンチルアミンなどの脂環族アミンなどが挙げられる。

前記した方法により回収された二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3—ブタジエンと不活性有機溶媒は、前記の(a)工程に循環することができる。

上記のようにして循環された二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3—ブタジエンと不活性有機溶媒とは、補充の新しい1, 3—ブタジエンと混合して使用される。

また、二硫化炭素を吸着した塩基性陰イオン交換樹脂は酸洗浄、ついでアルカリ洗浄によつて二硫化炭素の回収と塩基性陰イオン交換樹脂の再生をすることができ、回収した二硫化炭素は精製した後、前記の(e)工程に循環することができる。

以下、この発明の方法を実施するさいに不活性有機溶媒としてベンゼンのような1, 3—ブタジエンの沸点より高い沸点を有する不活性有機溶媒を用いた一態様を示す第1図のフローシートを用いて、この発明をさらに説明する。ただし、この発明の範囲は以下の記載に限定されるものではない。

第1図において、フレッシュ1, 3—ブタジエンタンク1から導管20により送入された1, 3—ブタジエンと、精製された回収溶剤タンク2から導管21により送入された精製された回収溶剤(1, 3—ブタジエンと不活性有機溶媒との混合物)とが混合機3にて混合される。得られた1, 3—ブタジエンのベンゼン溶液は導管22を経て混合機4に導かれる。1, 3—ブタジエンのベンゼン溶液には、導管23から適当量の水が供給さ

れる。混合機4において、1, 3—ブタジエンのベンゼン溶液と水とは均一に混合された後、導管24を経て熟成槽5に導かれる。水分の濃度を調節した1, 3—ブタジエンのベンゼン溶液には、導管25からハロゲン含有の有機アルミニウムが供給される。熟成槽5では、ハロゲン含有の有機アルミニウム化合物を添加した混合液が、コバルト化合物の不存在下に1分間以上熟成される。熟成槽5にて熟成された混合液は、導管26を経てシスー1, 4重合反応槽6に供給される。また、前記シスー1, 4重合反応槽6には、導管27からシクロオクタジエンのような分子量調節剤が、導管28からTPLのようなゲル防止剤が、導管29からコバルト化合物がそれぞれ供給される。シスー1, 4重合反応槽6では、溶液を攪拌混合してシスー1, 4ポリブタジエンを生成させる。

シスー1, 4重合反応槽6で得られた重合反応混合液は、導管30を経て1, 2重合反応槽7に供給される。また、前記1, 2重合反応槽7には、導管31からコバルト化合物が、導管32から一般式 $AlR_3$ で表わされる有機アルミニウム化合物が、導管33から二硫化炭素がそれぞれ供給される(図面には示していないが、一般式 $AlR_3$ で表わされる有機アルミニウム化合物およびあるいは二硫化炭素は導管30中に供給してもよい)。これらコバルト化合物と一般式 $AlR_3$ で表わされる有機アルミニウム化合物と二硫化炭素とから得られる1, 2重合触媒の存在下に、混合物を攪拌して1, 3—ブタジエンを重合し、沸騰*n*—ヘキサン不溶分5~30重量%と沸騰*n*—ヘキサン可溶分95~70重量%とからなる最終ポリブタジエンゴムを生成させる。1, 2重合反応槽7中で1, 3—ブタジエンを重合するさいに、不活性有機溶媒に不溶なポリマーが析出してき、かつ重合反応混合物が高粘度となるため、1, 2重合反応槽としては掻取り部材を備えた攪拌機付きの重合反応槽が好適に使用される。

1, 2重合反応槽7で得られた重合反応混合物は、導管34を経て重合停止槽40に供給される。一方、前記の重合反応混合物には重合停止槽40において導管35から重合停止剤を供給して1, 3—ブタジエンの重合を停止する。重合を停止された混合物は導管36を経て補強ポリブタジエンゴム分離装置8に供給され、重合反応混合物

から、固形分である補強ポリブタジエンゴム 9 と、未反応の 1, 3-ブタジエン、不活性有機溶媒および二硫化炭素を含有する液体の混合物とが分離される。

補強ポリブタジエンゴム分離装置 8 によつて固形分である補強ポリブタジエンゴムを分離した残部の前記の液体の混合物は、導管 37 を経て二硫化炭素の吸着分離処理あるいは二硫化炭素付加物分離処理の処理器 10 に供給される。前記の処理器 10 によつて、前記の液体の混合物から、二硫化炭素 11 が分離除去される。

二硫化炭素の吸着分離処理あるいは二硫化炭素付加物分離処理などの処理器 10 によつて二硫化炭素を除去された 1, 3-ブタジエンおよび不活性有機溶媒を含有する液体の混合物は、導管 38 を経て蒸留装置 12 (1つの蒸留塔でもよく、2つの蒸留塔でもよい) に供給される。蒸留装置 12 によつて、二硫化炭素を実質的に含有しない 1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とが分離され、これらは導管 39 を経て、精製された回収溶剤タンク 2 に供給される。また、蒸留装置 12 から高沸点物 13 が分離除去される。

この発明の方法によると、コバルト化合物の使用量が少なくなるため補強ポリブタジエンゴムに含まれる灰分量が減少し、最終ゴム製品にしたときに優れた物性を示す補強ポリブタジエンゴムを連続的に製造することができる。

次に実施例を示す。実施例の記載において、補強ポリブタジエンゴムの沸騰  $n$ -ヘキサン不溶分は、2g の補強ポリブタジエンゴムを 200ml の  $n$ -ヘキサンに室温で大部分を溶解させた後、不溶分を 4 時間ソクスレー抽出器によつて抽出し、抽出残分を真空乾燥し、その重量を精秤して求めたものである。また、沸騰  $n$ -ヘキサン可溶分は、上記のようにして得られた  $n$ -ヘキサン溶解分およびソクスレー抽出器による抽出分から  $n$ -ヘキサンを蒸発除去した後、真空乾燥し、その重量を精秤して求めたものである。また、補強ポリブタジエンゴムの  $n$ -ヘキサン可溶分およびシス-1, 4 重合後のポリブタジエンのシス-1, 4 構造含有率は赤外吸収スペクトル (IR) により測定し、 $n$ -ヘキサン不溶分の 1, 2-構造含有率は核磁気共鳴スペクトル (NMR) により測定し、 $n$ -ヘキサン不溶分の融点は自記差動熱量計

(DSC) による吸熱曲線のピーク温度により決定した。

また、補強ポリブタジエンゴムの  $n$ -ヘキサン可溶分およびシス-1, 4 重合後のポリブタジエンの極限粘度  $[\eta]$  については 30°C、トルエン中で測定した値であり、補強ポリブタジエンゴムの  $n$ -ヘキサン不溶分の還元粘度  $\eta_{sp}/C$  については、135°C、テトラリン中で測定した値である。

また、溶液中の二硫化炭素の含有量は、株式会社日立製作所の炎光光度検出器を持つガスクロマトグラフィーを使用し、充填剤としてクロモソル P102 を用いて測定し、算出した。

#### 実施例

1, 3-ブタジエンを 23.7 重量% 含有する 1, 3-ブタジエンのベンゼン溶液から脱水塔により水分を除き、得られた溶液に水を 40mg (2.2 ミリモル) /  $\ell$  の割合で添加後、攪拌翼付の混合槽で混合し溶解させた。この溶液を内容積 20  $\ell$  の攪拌翼付熟成槽に毎時 50  $\ell$  の割合で供給し、ジェチルアルミニウムモノクロライドを毎時 25.0 g (208 ミリモル) 混入し、混合液を 30°C で 24 分間 (平均滞留時間) 熟成した。得られた熟成液を、-3°C に冷却後、内容積 20  $\ell$  のリボン型攪拌翼付のステンレス製オートクレーブで外筒に温度調節用のジャケットを備え、-10°C の  $\text{CaCl}_2$  水溶液を該ジャケットに循環させたシス-1, 4 重合槽に毎時 50  $\ell$  の割合で供給し、コバルトオクトエートを毎時 264mg (0.77 ミリモル)、1, 5-シクロオクタジエンを毎時 60.0 g (0.556 モル)、TPL (ジラウルー 3, 3'-チオジプロピオネート) を毎時 7.0 g (13.6 ミリモル) 供給し、重合温度 40°C、平均滞留時間 24 分間にてシス-1, 4 重合した。このシス-1, 4 重合による 1 時間当りのポリブタジエン生成量は 35.2 kg であり、このポリブタジエンは、シス-1, 4 構造含有率が 98% 以上であり、 $[\eta]$  が 1.9 であり、200 メッシュの金網を用いて測定したゲル分が 0.01% 以下であつた。

シス-1, 4 重合槽で得られた重合反応混合液を、シス-1, 4 重合槽と同じ型の重合槽 (1, 2 重合槽) に毎時 50  $\ell$  の割合で連続的に供給し、トリエチルアルミニウムを毎時 27.5 g (241 ミリモル)、コバルトオクトエートを毎時 840mg (2.36 ミリモル)、二硫化炭素を毎時 750mg (9.87 ミリモル) 供給し、重合温度 40°C、平均滞留時間 24 分間

15

にて1, 2重合した。得られた重合反応混合物を攪拌翼付混合槽に連続的に供給し、これに2, 6-ジ第3ブチル-4-メチルフェノールをゴムに対して1PHR加え、さらに少量のメタノールを混入して重合を停止した。この混合物を、攪拌翼付の溶剤蒸発槽（スチームストリップ）に毎時120ℓで供給し、熱水および4 kg/cm<sup>2</sup>Gの飽和水蒸気を供給し、混合物を熱水中に分散させ、溶剤を蒸発させた。

蒸発槽からスラリーを抜き出し、水と分散ポリブタジエンの屑（クラム）とを分離した後、クラムを常温で真空乾燥して補強ポリブタジエンゴムを得た。

16時間連続的に重合して、重合時間1時間当たり平均4.00kgの補強ポリブタジエンゴムが得られた。この補強ポリブタジエンゴムは、沸騰n-ヘキサン不溶分が12.0%であり、沸騰n-ヘキサン不溶分は融点が205℃であり、 $\eta_{sp}/C$ が2.1(dl/g)であり、1, 2-構造含有率が93.1%であり、沸騰n-ヘキサン可溶分はシス-1, 4-構造含有率が96.9%であり、 $[\eta]$ が1.8であった。

重合反応終了後、1, 3-ブタジエンのベンゼン溶液を毎時50ℓの割合で30分間流した後、重合槽内の攪拌翼および内壁に付着しているポリマーをかき落とし、真空乾燥して付着ポリマーを得た。付着ポリマー量は、シス-1, 4-重合槽では12g（うちゲル分が2g）であり、1, 2-重合槽では98gであった。

一方、蒸発槽から蒸発した溶剤は冷却凝縮して水相と溶剤相とに分離後、得られた溶剤（回収溶剤という）から、以下のようにして1, 3-ブタ

16

ジエンとベンゼンとを回収した。

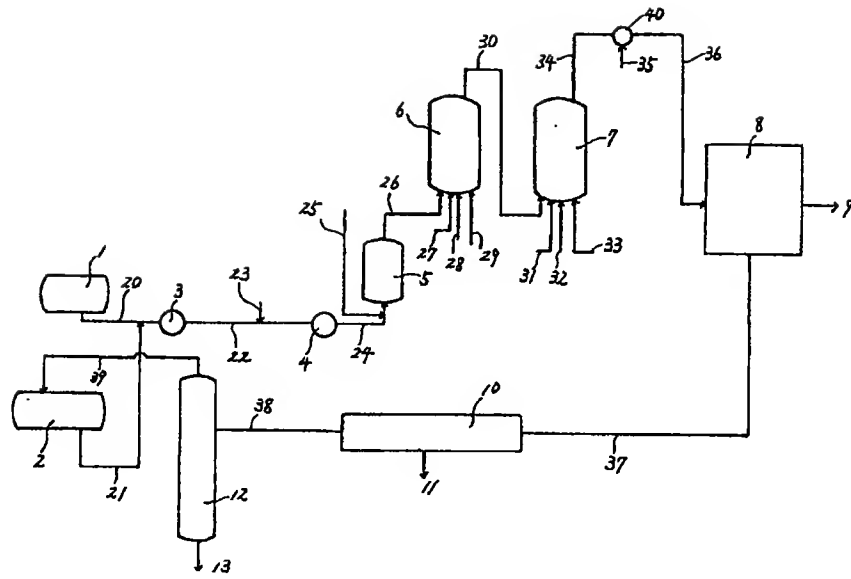
1, 3-ブタジエンを15.6重量%、二硫化炭素を12mg/ℓの割合でそれぞれ含有する回収溶剤700ℓを、塩基性陰イオン交換樹脂（アンバーライト IR-45：アミノ基5.5meq/g）を充填した充填塔（充填高さ70cm、充填塔内径10cm）について強塩基性の陰イオン交換樹脂（ダイイオンPA-316）を充填した充填塔（充填高さ30cm、充填塔内径10cm）に15~20℃で毎時50ℓの割合で流通させて二硫化炭素を除去した後、蒸留によつて高沸点物を除き、重合溶剤とし、重合溶剤を再使用した。陰イオン交換樹脂の再生は、通常のHI洗浄およびNaOH洗浄により行なつた。前記処理により、回収溶剤中の二硫化炭素は98%以上が除去され、二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンとベンゼンとを回収された。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、この発明の方法を実施するさいに不活性有機溶媒としてベンゼンのような1, 3-ブタジエンの沸点よりも高い沸点を有する不活性有機溶媒を用いた一態様を示すフローシートの概略図である。

1：フレッツシュ1, 3-ブタジエンタンク、2：精製された回収溶剤タンク、3, 4：混合機、5：熟成槽、6：シス-1, 4-重合反応槽、7：1, 2-重合反応槽、8：補強ポリブタジエンゴム分離装置、9：補強ポリブタジエンゴム、10：二硫化炭素の吸着分離処理あるいは二硫化炭素付加物分離処理などの処理器、11：二硫化炭素、12：蒸留装置、13：高沸点物、20~39：導管、40：重合停止槽。

## 第 1 図



## ⑫ 特 許 公 報 (B 2) 平2-37927

⑬ Int. Cl. 5

C 08 F 136/06  
2/06  
4/70

識別記号

MPT  
MAZ  
MFG

庁内整理番号

8416-4 J  
7107-4 J  
7921-4 J

⑭ 公告 平成2年(1990)8月28日

発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 補強ポリブタジエンの製造法

⑯ 特 願 昭57-125063

⑰ 公 開 昭59-15415

⑱ 出 願 昭57(1982)7月20日

⑲ 昭59(1984)1月26日

⑳ 発 明 者 前 原 信 則 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉  
石油化学工場内

㉑ 発 明 者 宇 多 田 紀 文 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉  
石油化学工場内

㉒ 発 明 者 小 田 泰 史 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉  
石油化学工場内

㉓ 発 明 者 芦 高 秀 和 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高  
分子研究所内

㉔ 発 明 者 石 川 英 雄 東京都千代田区霞が関3丁目7番2号 宇部興産株式会社  
東京本社内

㉕ 出 願 人 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

㉖ 審 査 官 中 島 庸 子

1

2

## ㉗ 特許請求の範囲

不活性有機溶媒中で1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合し、ついで1, 2重合する方法において、

- (a) 1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と、前記1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒との合計量1ℓ当たり20ミリモル以下の割合の二硫化炭素とを混合し、
- (b) 得られた混合液中の水分の濃度を調節し、
- (c) 得られた溶液にシス-1, 4重合触媒の成分であるハロゲン含有の有機アルミニウム化合物を添加し、得られた混合液をコバルト化合物の不存在下に1分間以上熟成した後、
- (d) シス-1, 4重合触媒の他の成分であるコバルト化合物を添加し、得られた溶液を攪拌混合し1, 3-ブタジエンを重合してシス-1, 4ポリブタジエンを生成させ、
- (e) 得られた重合反応混合液中に、前記二硫化炭素以外の1, 2重合触媒の成分である一般式  $\text{AlR}_3$

(ただし、Rは炭素数1～6のアルキル基、フェニル基またはシクロアルキル基である。)で表わされる有機アルミニウム化合物と、場合により1, 2重合触媒の他の成分であるコバルト化合物とを添加し、

得られた溶液を攪拌混合して沸騰n-ヘキサン不溶分5～30重量%と沸騰n-ヘキサン可溶分95～70重量%とからなる最終ポリブタジエンゴムを生成させ、

- (f) 得られた重合反応混合物に重合停止剤を添加して1, 3-ブタジエンの重合を停止した後、固形分であるポリブタジエンゴムを分離取得し、

- (g) 残部の未反応の1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを含有する混合物から、蒸留によつて、二硫化炭素と1, 3-ブタジエンあるいは不活性有機溶媒とを分離することなく、1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを留分として取得し、これらを前記の(a)工程に循環させる、

ことを特徴とする補強ポリブタジエンゴムの製造法。

#### 発明の詳細な説明

この発明は、沸騰  $n$ —ヘキサン不溶分 5～30重量%と沸騰  $n$ —ヘキサン可溶分 95～70重量%とからなる補強ポリブタジエンゴムの製造法に関するものである。

1, 3—ブタジエンをシス—1, 4 重合触媒の存在下に重合して得られるシス—1, 4 ポリブタジエンは、タイヤその他のゴム製品の原料として大量に製造されている。シス—1, 4 ポリブタジエンから得られたゴム製品の物理的性質が、特に反発弾性の良いこと、発熱量の小さいこと、耐摩耗性の優れていることなどの点で天然ゴムからの製品よりも優れていることが、シス—1, 4 ポリブタジエンの大量に使用されている理由の一つである。しかしながら、シス—1, 4 ポリブタジエンは、これから得られたゴム製品の引裂強度が小さく、耐屈曲亀裂成長特性が小さいという欠点を有している。

このシス—1, 4 ポリブタジエンの有する欠点を改良したポリブタジエンゴムとして、1, 3—ブタジエンをシス—1, 4 重合触媒の存在下に重合してシス—1, 4 ポリブタジエンを生成させ、続いて 1, 2 重合触媒の存在下に 1, 3—ブタジエンを重合することによって得られる新規なポリブタジエンが提案された (特公昭 49-17666 号公報)。

上記公報には、加硫すると引裂強度が大きく耐屈曲亀裂成長特性が優れたポリブタジエンの製造実験例が記載されている。

しかし、上記公報に記載されているポリブタジエンの製造法は、1, 2 重合触媒の一成分として二硫化炭素を用いる方法であり、この二硫化炭素は 1, 2 重合槽に添加されており、重合反応終了後二硫化炭素を 1, 3—ブタジエンや不活性有機溶媒と、特に 1, 3—ブタジエンと蒸留によつては完全に分離することが困難であり、一方、二硫化炭素は水分の不存在下にハロゲン含有の有機アルミニウム化合物と接触すると、特にコバルト化合物の共存下では、副反応を起こしやすく、この副反応で生成する副反応生成物が 1, 3—ブタジエンのシス—1, 4 重合を著るしく阻害するため、二硫化炭素の取扱いがむづかしく、また、

1, 2 重合槽内にポリマーが付着しやすいため長時間の連続運転が困難であり、そのため前記ポリブタジエンの製造を実用化することが困難であつた。

そこで、この発明者らは、上記の優れた物性を有するポリブタジエンゴムの連続的な製造法を提供することを目的として鋭意研究した結果、この発明を完成した。

すなわち、この発明は、不活性有機溶媒中で 1, 3—ブタジエンをシス—1, 4 重合し、ついで 1, 2 重合する方法において、

- (a) 1, 3—ブタジエンと不活性有機溶媒と、前記 1, 3—ブタジエンと不活性有機溶媒との合計量 1  $\ell$  当り 20 ミリモル以下の割合の二硫化炭素とを混合し、
- (b) 得られた混合液中の水分の濃度を調節し、
- (c) 得られた溶液にシス—1, 4 重合触媒の一成分であるハロゲン含有の有機アルミニウム化合物を添加し、得られた混合液をコバルト化合物の不存在下に 1 分間以上熟成した後、
- (d) シス—1, 4 重合触媒の他の一成分であるコバルト化合物を添加し、得られた溶液を攪拌混合し 1, 3—ブタジエンを重合してシス—1, 4 ポリブタジエンを生成させ、
- (e) 得られた重合反応混合液中に、前記二硫化炭素以外の 1, 2 重合触媒の一成分である一般式  $\text{AIR}_x$ 、

(ただし、R は炭素数 1～6 のアルキル基、フェニル基またはシクロアルキル基である。) で表わされる有機アルミニウム化合物と、場合により 1, 2 重合触媒の他の一成分であるコバルト化合物とを添加し、

得られた溶液を攪拌混合して沸騰  $n$ —ヘキサン不溶分 5～30重量%と沸騰  $n$ —ヘキサン可溶分 95～70重量%とからなる最終ポリブタジエンゴムを生成させ、

- (f) 得られた重合反応混合物に重合停止剤を添加して 1, 3—ブタジエンの重合を停止した後、固形分であるポリブタジエンゴムを分離取得し、
- (g) 残部の未反応の 1, 3—ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを含有する混合物から、蒸留によつて、二硫化炭素と 1, 3—ブタジエンあるいは不活性有機溶媒とを分離するこ



となく、1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを留分として取得し、これらを前記の(a)工程に循環させる、  
ことを特徴とする補強ポリブタジエンゴムの製造法に関するものである。

この発明の方法によれば、シス-1, 4重合時の重合系に二硫化炭素を存在させるにも拘らず、シス-1, 4重合は悪影響を受けずむしろシス-1, 4重合触媒の活性が向上し、シス-1, 4重合時のゲルの生成を抑制することができ、シス重合槽内へのポリマー（ゲルを含む）の付着を抑制することができ、さらに、1, 2重合槽においてすでに二硫化炭素の濃度が均一になっているため、1, 2重合触媒による1, 3-ブタジエンの重合反応が均一となり、シス重合と1, 2重合との全体の連続重合時間をのばすことができる。さらに、この発明の方法によれば、重合反応終了後に二硫化炭素を分離除去する必要がないため、二硫化炭素の分離除去設備が不要となり、二硫化炭素を再循環して使用することができる。

この発明の方法においては、(a)工程において、1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と、前記1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒との合計量1ℓ当り20ミリモル以下の割合、好ましくは0.01~10ミリモルの割合の二硫化炭素とを混合することが必要である。混合する1, 2重合触媒の成分である二硫化炭素の量が前記の量より多くても、1, 2重合触媒の重合活性は向上せずむしろ二硫化炭素の未回収量が増大するので好ましくない。

前記の不活性有機溶媒としては、シス-1, 4ポリブタジエンを溶解しうる有機溶媒であれば特に制限はないが、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、n-ヘプタン、n-ヘキサンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロペンタンなどの脂環族炭化水素、およびそれらのハロゲン化物、例えば塩化メチレン、クロルベンゼンなどが挙げられる。

不活性有機溶媒と1, 3-ブタジエンとの割合は、不活性有機溶媒と1, 3-ブタジエンとの合計量に対する1, 3-ブタジエンの割合が3~40重量%であることが好ましい。

この発明の方法においては、(b)工程において、前述のようにして得られた混合液中の水分の濃度

を調節する。この発明の方法において、混合液中に既に所定量の水が存在する場合には次の(c)工程に移ることができる。水分は、混合液1ℓ中に0.5~5ミリモルの濃度で含有されることが好ましい。水分の濃度を調節する方法としては、それ自体公知の方法が採用できる。

この発明の方法においては、溶液中の水分の濃度を調節した後、(c)工程において、得られた溶液にシス-1, 4重合触媒の成分であるハロゲン含有の有機アルミニウム化合物を添加し、得られた混合液をコバルト化合物の不存在下に1分間以上熟成する。

この発明において、前記の方法によつてハロゲン含有の有機アルミニウム化合物を添加した混合液を、コバルト化合物の不存在下に熟成することが必要であり、これによつて、シス-1, 4重合触媒の活性が向上し、シス重合時のゲルの生成を抑制することができ、シス重合槽内へのポリマー（ゲルを含む）の付着を抑制することができ、このためシス重合だけでなく1, 2重合も含めた全体の連続重合時間をのばすことができる。前記の熟成効果は、熟成後の溶液中に水分を入れないようにすると顕著である。1, 3-ブタジエンを含有しない混合液を熟成しても、あるいはハロゲン含有の有機アルミニウム化合物のかわりにコバルト化合物を添加した混合液を熟成しても熟成の効果は小さく、シス重合槽内へのポリマーの付着を抑制することはできない。

ハロゲン含有の有機アルミニウム化合物を添加した混合液を熟成する時間は、1分間以上、好ましくは2分~2時間であり、熟成する温度は10~80℃、特に10~50℃が好ましい。熟成する時間が1分間より少ないと、熟成の効果が小さくなる。

シス-1, 4重合触媒の成分である前記のハロゲン含有の有機アルミニウム化合物としては、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノブロマイド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライドなどを挙げることができる。これらのうちでもモノクロライドが好ましい。前記のハロゲン含有の有機アルミニウム化合物の使用量は、1, 3-ブタジエン1モルに対して0.1ミリモル以上、特に0.5~50ミリモルが好ましい。

1, 3-ブタジエンおよび水分を含有する不活

性有機溶媒溶液にハロゲン含有の有機アルミニウム化合物を添加した混合液を熟成した後、好ましくは得られた熟成溶液を10℃以下に冷却した後、(d)工程において、シスー1, 4重合触媒の他の一成分であるコバルト化合物を添加し、得られた溶液を攪拌混合し、1, 3-ブタジエンを重合してシスー1, 4ポリブタジエンを生成させる。

シスー1, 4重合触媒の一成分であるコバルト化合物は、使用する不活性有機溶媒に可溶なものであればどのようなものでもよい。例えば、このようなコバルト化合物としては、コバルト(II)アセチルアセトナート、コバルト(III)アセチルアセトナートなどのコバルトのβ-ジケトン錯体、コバルトアセト酢酸エチルエステル錯体のようなコバルトのβ-ケト酸エステル錯体、コバルトオクトエート、コバルトナフテネート、コバルトベンゾエートなどの炭素数6以上の有機カルボン酸のコバルト塩、塩化コバルトピリジン錯体、塩化コバルトエチルアルコール錯体などのハロゲン化コバルト錯体などを挙げることができる。

コバルト化合物の使用量は、1, 3-ブタジエン1モルに対して0.001ミリモル以上、特に0.005ミリモル以上であることが好ましい。

また、コバルト化合物に対するハロゲン含有の有機アルミニウム化合物のモル比(Al/Co)は5以上、特に15以上であることが好ましい。

この発明の方法においてシス重合の重合温度は、-20~80℃、特に5~50℃が好ましく、重合圧力は常圧または加圧のいずれでもよく、重合時間(重合槽内での平均滞留時間)は10分~10時間の範囲が好ましい。また、シス重合はシス重合反応槽にて溶液を攪拌混合して行なう。シス重合に用いる重合反応槽としては、高粘度液攪拌装置付きの重合反応槽、例えば、特公昭40-2645号公報に記載されている装置を用いることができる。

前記のシス重合は、シスー1, 4構造含有率90%以上、特に95%以上で、トルエン30℃の固有粘度 $[\eta]_{30^\circ\text{C}}^{\text{トルエン}}$ が1.5~8、特に1.5~5であるシスー1, 4ポリブタジエンが生成するように行なうのが好ましい。 $[\eta]_{30^\circ\text{C}}^{\text{トルエン}}$ を適当な値とするために、公知の分子量調節剤、例えば、シクロオクタジエン、アレンなどの非共役ジエン類、またはエチレン、プロピレン、ブテンー1などのα-オレフィンを使用することができる。また、

シス重合時のゲルの生成をさらに抑えるために公知のゲル防止剤を使用することもできる。

この発明の方法においては、(e)工程において、シス重合工程で得られたシスー1, 4ポリブタジエン、シスー1, 4重合触媒および二硫化炭素を含有する重合反応混合液に、前記二硫化炭素以外の1, 2重合触媒の一成分である一般式AIR<sub>3</sub>で表わされる有機アルミニウム化合物と、場合により1, 2重合触媒の他の一成分であるコバルト化合物とを添加し、得られた溶液を攪拌混合して1, 3-ブタジエンを重合し、沸騰n-ヘキサン不溶分5~30重量%と沸騰n-ヘキサン可溶分95~70重量%とからなる最終ポリブタジエンゴムを生成させる。

1, 2重合触媒のアルミニウム成分である前記の一般式AIR<sub>3</sub>で表わされる有機アルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウムなどを挙げるができる。

1, 2重合触媒のコバルト成分としては、前記のシスー1, 4重合触媒の一成分であるコバルト化合物として挙げられたものと同じものが挙げられる。

1, 2重合触媒の使用量は、触媒各成分の種類および組合せ、並びに重合条件によつて相違するが、1, 3-ブタジエン1モル当り、コバルト化合物が0.005ミリモル以上、特に0.01~5ミリモル、有機アルミニウム化合物が0.1ミリモル以上、特に0.5~50ミリモル、二硫化炭素が0.001ミリモル以上、特に0.01~10ミリモルであることが好ましい。

この発明の方法において、シス重合触媒のコバルト化合物と1, 2重合触媒のコバルト化合物とが同一である場合には、シス重合時に、1, 2重合にも必要な量のコバルト化合物を合わせて添加し、1, 2重合時には有機アルミニウム化合物を添加するだけにする条件を選ぶこともできる。また、1, 2重合に用いる二硫化炭素の量が(a)工程で混合した二硫化炭素の量だけでは不十分であるときには、(e)工程よりも前の工程において、例えば、(b)工程の水分の濃度を調節するときに追加の二硫化炭素を加えてもよい。

この発明の方法において、1, 2重合の重合温

度は、-20~80℃、特に5~50℃が好ましく、重合圧力は常圧または加圧のいずれでもよく、重合時間は10分~10時間の範囲が好ましい。また、1, 2重合は1, 2重合槽にて、溶液を攪拌混合して行なう。1, 2重合に用いる重合槽としては、1, 2重合中に重合反応混合物がさらに高粘度となり、ポリマーが重合槽内に付着しやすいので、特公昭40-2645号公報に記載されているような掻取り部材を備えた重合槽を用いることが好ましい。

1, 2重合の際、重合系における1, 3-ブタジエンの濃度は3~35重量%であることが好ましい。

この発明の方法においては、(f)工程において、前記の(e)工程：1, 2重合工程で得られたポリブタジエンゴム、未反応の1, 3-ブタジエン、二硫化炭素、コバルト化合物、有機アルミニウム化合物および不活性有機溶媒を含有する重合反応混合物を、好ましくは重合停止槽に供給し、この重合反応混合物に、重合停止剤を添加して重合を停止した後、固形分であるポリブタジエンゴムを分離取得する。

前記の重合停止剤としては、ハロゲン含有の有機アルミニウム化合物および一般式AIR<sub>3</sub>で表わされる有機アルミニウム化合物と反応する化合物であればよく、例えば、メタノール、エタノールなどのアルコール、水、塩酸、硫酸などの無機酸、酢酸、安息香酸などの有機酸、モノエタノールアミンやアンモニア、トリス（ノニルフェニル）ホスファイトのような亜リン酸エステルあるいは塩化水素ガスなどが挙げられる。特に好ましい重合停止剤としては、亜リン酸エステルが挙げられる。これらは、単独で重合反応混合物に添加してもよく、水、アルコールや不活性有機溶媒に混合して添加してもよい。

1, 3-ブタジエンの重合を停止した後、重合反応混合物にメタノールなどの沈殿剤を加えるか、あるいはフラッシュ（水蒸気を吹きこむかあるいは吹きこまずして溶媒を蒸発除去する）し固形分である重合体を析出させ、分離乾燥してポリブタジエンゴムを得ることができる。このポリブタジエンゴムには、1, 3-ブタジエンの重合を停止した後の重合反応混合物あるいはポリブタジエンゴムのスラリーなどに老化防止剤を添加する

方法などによつて、老化防止剤を配合することが好ましい。

この発明の方法によつて得られるポリブタジエンゴムは、沸騰n-ヘキサン不溶分が5~30重量%であり、沸騰n-ヘキサン可溶分が95~70重量%であり、沸騰n-ヘキサン不溶分の融点が180~215℃である。

この発明の方法においては、(g)工程において、重合反応混合物から固形分であるポリブタジエンゴムを分離取得した残部の、未反応の1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを含有する混合物（通常回収溶剤といわれる）から、蒸留によつて、二硫化炭素と1, 3-ブタジエンあるいは不活性有機溶媒とを分離することなく、1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを留分として取得し、これらを前記の(a)工程に循環させる。

前記の蒸留の際に、使用した不活性有機溶媒が二硫化炭素よりも、非常に高い沸点を有している場合には、例えば、2つの蒸留塔を用いて、第1の蒸留塔によつて大部分の二硫化炭素を含有する1, 3-ブタジエンを留分として得、第2の蒸留塔によつて場合により少量の二硫化炭素を含有する不活性有機溶媒を留分として得る操作によつて、または1つの蒸留塔を用いて、1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを留分として得る操作によつて、二硫化炭素と他の2成分、特に1, 3-ブタジエンとを分離することなく、二硫化炭素を含有する1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とを留分として取得し、これらを前記の(a)工程に循環させる。

あるいは、使用した不活性有機溶媒が二硫化炭素に近い沸点を有している場合（例えば、不活性有機溶媒として塩化メチレンを用いた場合）には、第1の蒸留塔によつて場合により少量の二硫化炭素を含有する1, 3-ブタジエンを留分として得、第2の蒸留塔によつて大部分の二硫化炭素を含有する不活性有機溶媒を留分として得る操作によつて、または、1つの蒸留塔によつて、1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを留分として得る操作によつて、二硫化炭素と他の2成分、特に不活性有機溶媒とを分離することなく、二硫化炭素を含有する1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とを留分として取得し、これら

11

を前記の(a)工程に循環させる。

上記のようにして回収された1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とは、補充の1, 3-ブタジエンと混合して使用される。

以下、この発明の方法を実施するさいに不活性有機溶媒としてベンゼンのような1, 3-ブタジエンよりも高い沸点を有する溶媒を用いた一態様を示す第1図のフローシートを用いて、この発明をさらに説明する。ただし、この発明は以下の記載に限定されるものではない。

第1図において、フレツシュ1, 3-ブタジエンタンク1から導管20により送入された1, 3-ブタジエンと、精製された回収溶剤タンク2から導管21により送入された精製された回収溶剤(1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素との混合液)とが混合機3にて混合される。得られた混合液は導管22を経て混合機4に導かれる。混合液には、導管23から適当量の水が供給され、導管24から場合により補充の二硫化炭素が供給される(図面には示していないが、補充の二硫化炭素は導管31中に供給してもよい)。混合機4において1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素との混合液と水と、場合により補充の二硫化炭素とは均一に混合された後、導管25を経て熟成槽5に導かれる。水分の濃度を調節した混合液には、導管26からハロゲン含有の有機アルミニウム化合物が供給される。熟成槽5では、ハロゲン含有の有機アルミニウム化合物を添加した混合液が、コバルト化合物の不存在下に1分間以上熟成される。熟成槽5にて熟成された混合液は、導管27を経てシスー1, 4重合槽6に供給される。また、前記シスー1, 4重合槽6には、導管28からシクロオクタジエンのような分子量調節剤が、導管29からジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート(TPL)のようなゲル防止剤が、導管30からコバルト化合物がそれぞれ供給される。シスー1, 4重合反応槽6では、溶液を攪拌混合し1, 3-ブタジエンを重合してシスー1, 4ポリブタジエンを生成させる。

シスー1, 4重合槽6で得られた重合反応混合液は、導管31を経て1, 2重合槽7に供給される。また、前記の1, 2重合槽7には、導管32からコバルト化合物が、導管33から一般式AIR<sub>3</sub>で表わされる有機アルミニウム化合物がそ

12

れぞれ供給される。得られた溶液を攪拌混合して1, 3-ブタジエンを重合し、沸騰n-ヘキサン不溶分5~30重量%と沸騰n-ヘキサン可溶分95~70重量%とからなる最終ポリブタジエンゴムを生成させる。1, 2重合槽7中で1, 3-ブタジエンを重合するさいに、不活性有機溶媒に不溶なポリマーが析出してき、かつ得られる重合反応混合物が高粘度となるため、1, 2重合槽としては掻取り部材を備えた攪拌機付きの重合槽が好適に使用される。

1, 2重合槽7で得られた重合反応混合物は、導管34を経て重合停止槽40に供給され、ついで導管36を経て補強ポリブタジエンゴム分離装置8に供給される。また、前記の重合反応混合物には、重合停止槽40において導管35から重合停止剤を供給して1, 3-ブタジエンの重合を停止する。前記の補強ポリブタジエンゴム分離装置8としては、それ自体公知の装置、例えばスチームストリッパーと滷過器とを組合せた装置が使用される。補強ポリブタジエンゴム分離装置8によつて、重合反応混合物から、固形分である補強ポリブタジエンゴム9と、未反応の1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを含有する液体の混合物とが分離される。

補強ポリブタジエンゴム分離装置8によつて固形分である補強ポリブタジエンゴムを分離した残部の前記の液体の混合物は、導管37を経て蒸留装置10に供給される。この蒸留装置10(1つの蒸留塔でもよく、2つの蒸留塔でもよい)によつて二硫化炭素と1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒との混合物が留分として分離され、これらは導管38を経て、精製された回収溶剤タンク2に供給される。

また、蒸留装置10から高沸点物11が分離除去される。

この発明の方法によると、最終ゴム製品にしたときに優れた物性を示す補強ポリブタジエンゴムを連続的に製造することができる。

次に実施例を示す。実施例の記載において、補強ポリブタジエンゴムの沸騰n-ヘキサン不溶分は、2gの補強ポリブタジエンゴムを200mlのn-ヘキサンに室温で溶解させた後、不溶分を4時間ソクスレー抽出器によつて抽出し、抽出残分を真空乾燥し、その重量を精秤して求めたものであ

る。また、沸騰  $n$ -ヘキサン可溶分は、上記のようにして得られた  $n$ -ヘキサン溶解分およびソクスレー抽出器による抽出分から  $n$ -ヘキサンを蒸発除去した後、真空乾燥し、その重量を精秤して求めたものである。また、補強ポリブタジエンゴムの  $n$ -ヘキサン可溶分およびシス-1, 4 重合後のポリブタジエンのシス-1, 4 構造含有率は赤外吸収スペクトル (IR) により測定し、 $n$ -ヘキサン不溶分の 1, 2-構造含有率は核磁気共鳴スペクトル (NMR) により測定し、 $n$ -ヘキサン不溶分の融点は自記差動熱量計 (DSC) による吸熱曲線のピーク温度により決定した。

また、補強ポリブタジエンゴムの  $n$ -ヘキサン可溶分およびシス-1, 4 重合後のポリブタジエンの極限粘度  $[\eta]$  については 30°C、トルエン中で測定した値であり、補強ポリブタジエンゴムの  $n$ -ヘキサン不溶分の還元粘度  $\eta_{sp}/C$  については、135°C、テトラリン中で測定した値である。

また、溶液中の二硫化炭素の含有量は、株式会社日立製作所製の炎光光度検出器を持つガスクロマトグラフィーを使用し、充填剤としてクロモニル P102 を用いて測定し、算出した。

#### 実施例

1, 3-ブタジエンを 23.7 重量%、二硫化炭素を 10 mg/ℓ の濃度で含有するベンゼンの溶液から脱水塔により水分を除き、得られた溶液に水分を 38 mg (2.1 ミリモル) / ℓ の割合で添加後、攪拌翼付の混合槽で混合し溶解させた。この溶液を内容積 20 ℓ の攪拌翼付熟成槽に毎時 50 ℓ の割合で供給し、ジエチルアルミニウムモノクロライドを毎時 25.1 g (209 ミリモル) 混入し、混合液を 35°C で 25 分間 (平均滞留時間) 熟成した。得られた熟成液を、-4°C に冷却後、内容積 20 ℓ のリボン型攪拌翼付のステンレス製オートクレーブで外筒に温度調節用のジャケットを備え、-10°C の  $\text{CaCl}_2$  水溶液を該ジャケットに循環させたシス-1, 4 重合槽に毎時 50 ℓ の割合で供給し、コバルトオクトエートを毎時 265 mg (0.77 ミリモル)、1,5-シクロオクタジエンを毎時 60.5 g (0.561 モル)、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネートを毎時 6.98 g (13.4 ミリモル) 供給し、重合温度 40°C、平均滞留時間 25 分間にて 1, 3-ブタジエンをシス-1, 4 重合した。このシス-1, 4 重合による 1 時間当りのポリブタジエン生成量は 3.60 kg で

あり、このポリブタジエンは、シス-1, 4 構造含有率が 98% 以上であり、 $[\eta]$  (固有粘度、30°C、トルエン中) が 2.0 であり、200 メツシュの金網を用いて測定したゲル分が 0.01% 以下であった。

シス-1, 4 重合槽で得られた重合反応混合液をシス-1, 4 重合槽と同じ型の重合槽である 1, 2 重合槽に毎時 50 ℓ の割合で連続的に供給し、トリエチルアルミニウムを毎時 27.2 g (239 ミリモル)、コバルトオクトエートを毎時 838 mg (2.36 ミリモル) 供給し、重合温度 40°C、平均滞留時間 25 分間にて攪拌混合下に 1, 3-ブタジエンを 1, 2 重合した。得られた重合反応混合物を攪拌翼付混合槽に連続的に供給し、これにトリス (ノニルフエニル) ホスファイト (TNP) をコバルトオクトエートに対して 2 倍モル、さらに少量の水を混入して重合を停止した。この混合物を攪拌翼付の溶剤蒸発槽 (スチームストリップ) に毎時 120 ℓ で供給し、熱水および 4 kg/cm<sup>2</sup> G の飽和水蒸気を供給し、混合物を熱水中に分散させ溶剤を蒸発させた。

蒸発槽からスラリーを抜き出し、水と分散ポリブタジエンの屑 (クラム) とを分離した後、クラムを常温で真空乾燥して補強ポリブタジエンゴムを得た。

22 時間連続的に重合して、重合時間 (平均滞留時間) 1 時間当り平均 4.09 kg の補強ポリブタジエンゴムが得られた。この補強ポリブタジエンゴムは、沸騰  $n$ -ヘキサン不溶分が 12.0% であり、この沸騰  $n$ -ヘキサン不溶分は融点が 206°C であり、還元粘度  $\eta_{sp}/C$  (135°C、テトラリン中) が 2.0 ( $\text{dl/g}$ ) であり、1, 2-構造含有率が 92.9% であり、沸騰  $n$ -ヘキサン可溶分はシス-1, 4 構造含有率が 97.0% であり、 $[\eta]$  が 2.1 であつた。

重合反応終了後、1, 3-ブタジエンのベンゼン溶液を毎時 50 ℓ の割合で 30 分間流した後、重合槽内の攪拌翼および内壁に付着しているポリマーをかきおとし、真空乾燥して付着ポリマーを得た。付着ポリマー量は、シス-1, 4 重合槽では 13 g (うちゲル分が 2 g) であり、1, 2 重合槽では 90 g であつた。

一方、蒸発槽から蒸発した溶媒は冷却凝縮して水相と溶剤層とに分離後、得られた溶剤 (回収溶

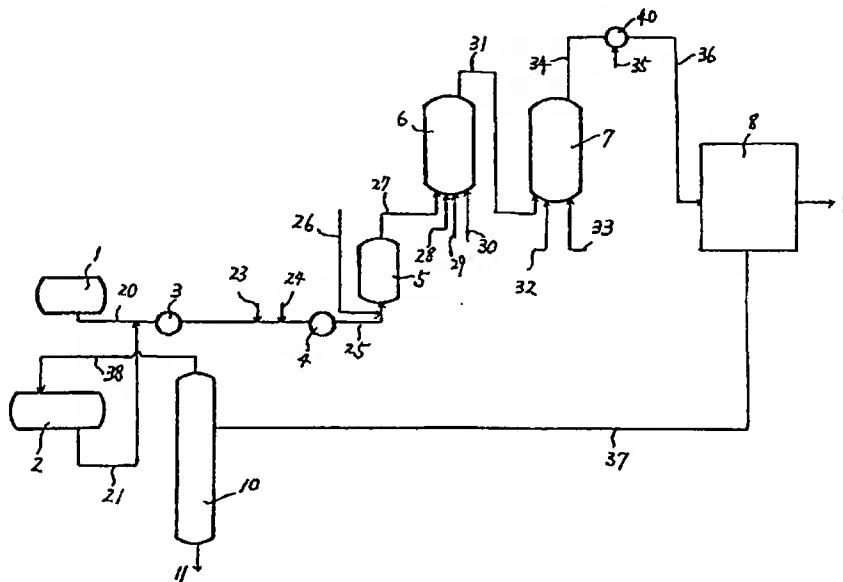
16

2：精製された回収溶剤タンク、3、4：混合機、5：熟成槽、6：シスー1，4重合槽、7：1，2重合槽、8：補強ポリブタジエンゴム分離装置、9：補強ポリブタジエンゴム、10：蒸留装置、11：高沸点物、20～38：導管、40：重合停止槽。

第1図は、この発明の方法を実施するさいに不活性有機溶媒としてベンゼンのような1，3-ブタジエンよりも高い沸点を有するものを用いた一態様を示すフローシートの概略図である。

1: フレッシュ1, 3-ブタジエンタンク、10 態様を示すフローシートの概略図である。

第 1 回



⑫ 特 許 公 報 (B 2) 平2-38081

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 F 136/06  
2/06  
4/70

識別記号

MPT  
MAZ  
MFG

庁内整理番号

8416-4J  
7107-4J  
7921-4J

⑭公告 平成2年(1990)8月29日

発明の数 1 (全8頁)

⑮発明の名称 補強ポリブタジエンゴムの製造法

⑯特 願 昭58-36690

⑰公 開 昭59-164313

⑱出 願 昭58(1983)3月8日

⑲昭59(1984)9月17日

⑳発 明 者 前 原 信 則 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉  
石油化学工場内

㉑発 明 者 宇 多 田 紀 文 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉  
石油化学工場内

㉒発 明 者 小 田 泰 史 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉  
石油化学工場内

㉓発 明 者 芦 高 秀 知 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高  
分子研究所内

㉔発 明 者 石 川 英 雄 東京都千代田区霞が関3丁目7番2号 宇部興産株式会社  
東京本社内

㉕出 願 人 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

審 査 官 中 島 庸 子

1

㉖特許請求の範囲

1 1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合し、  
ついで1, 2重合する方法において、

1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と、これ  
らの合計量1ℓ当り20ミリモル以下の量の二硫化  
炭素と0.2~5ミリモルの水分とを含有する不活  
性有機溶媒溶液中で、コバルト化合物を一成分と  
するシス-1, 4重合触媒の存在下に1, 3-ブ  
タジエンを重合してシス-1, 4ポリブタジエン  
を生成させ、

得られた重合反応混合液に、該重合反応混合液  
100重量部当り1~50重量部の1, 3-ブタジエ  
ンを添加するとともに、前記二硫化炭素以外の  
1, 2重合触媒の一成分である一般式

AIR<sub>3</sub>

(ただし、Rは炭素数1~6のアルキル基、フェ  
ニル基またはシクロアルキル基である)で表わさ  
れる有機アルミニウム化合物と、場合により1,  
2重合触媒の他の一成分であるコバルト化合物と  
を添加して1, 3-ブタジエンを1, 2重合し、

2

沸騰n-ヘキサン不溶分5~30重量%と沸騰n-  
ヘキサン可溶分95~70重量%とからなる最終ポリ  
ブタジエンゴムを生成させることを特徴とする補  
強ポリブタジエンゴムの製造法。

2 重合反応混合液に添加する1, 3-ブタジエ  
ンと有機アルミニウム化合物とが予め混合されて  
いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載  
の補強ポリブタジエンゴムの製造法。

3 重合反応混合液に添加する1, 3-ブタジエ  
ンと有機アルミニウム化合物の一部とコバルト化  
合物とが予め混合されていることを特徴とする特  
許請求の範囲第1項記載の補強ポリブタジエンゴ  
ムの製造法。

4 重合反応混合液に添加する1, 3-ブタジエ  
ンが予め0℃以下に冷却されていることを特徴と  
する特許請求の範囲第1項乃至第3項記載の補強  
ポリブタジエンゴムの製造法。

5 1, 3-ブタジエンの1, 2重合が予備重合  
と主重合との2段に分割して行なわれ、1, 2重  
合触媒は予備重合において添加されることを特徴

とする特許請求の範囲第1項乃至第4項記載の補強ポリブタジエンゴムの製造法。

#### 発明の詳細な説明

この発明は、1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合しついで1, 2重合して補強ポリブタジエンゴムを製造する方法の改良に関するものである。

補強ポリブタジエンの製造法としては、不活性有機溶媒中で、コバルト化合物と一般式 $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$  (ただし、Rは炭素数1~6のアルキル基、フェニル基またはシクロアルキル基であり、Xはハロゲン原子であり、nは1.5~2の数字である) で表わされるハロゲン含有有機アルミニウム化合物とから得られるシス-重合触媒の存在下に、1, 3-ブタジエンを重合してシス-1, 4-ポリブタジエンを生成させ、続いてこの重合系に、さらに1, 3-ブタジエンおよび/または前記溶媒を添加するかあるいは添加しないで、コバルト化合物と、一般式 $\text{AlR}_3$  (ただし、Rは前記と同じである。) で表わされる有機アルミニウム化合物と、二硫化炭素とから得られる1, 2重合触媒を存在させて、1, 3-ブタジエンを重合する方法が公知である (特公昭49-17666号)。

しかし、上記公報に記載されているポリブタジエンゴムの製造法は、第2工程においてコバルト化合物と一般式 $\text{AlR}_3$  で表わされる有機アルミニウム化合物と二硫化炭素とから得られる1, 2重合触媒を用いて1, 3-ブタジエンを重合する方法であり、この1, 2重合触媒の重合活性 (単位時間、単位触媒量当りの1, 2-ポリブタジエンの収量) がシス-1, 4重合触媒の重合活性に比べて著しく低く、このため単位時間当りのポリマ収量が少いという欠点を有している。さらに、上記公報に記載されているポリブタジエンゴムの製造法においては、1, 2重合触媒の成分である二硫化炭素を1, 2重合時に添加しており、この方法を連続プロセスに採用するためには、重合反応終了後、二硫化炭素を1, 3-ブタジエンや不活性有機溶媒から分離する必要があるが、二硫化炭素はこれら2成分と、特に1, 3-ブタジエンと蒸留によつては完全に分離することが困難であり、一方、二硫化炭素は水分の不存在下にハロゲン含有の有機アルミニウム化合物と接触すると副反応を起こしやすく、この副反応で生成する副

反応生成物が1, 3-ブタジエンのシス重合を著しく阻害するため、二硫化炭素の取扱いがむづかしく、そのため前記の補強ポリブタジエンゴムの製造を実用化することが困難であった。

そこで、この発明者らは、従来公知の補強ポリブタジエンゴムの製造法の有する欠点を改良することを目的として鋭意研究した結果、この発明を完成した。

すなわち、この発明は、1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合し、ついで1, 2重合する方法において、

1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と、これらの合計量1ℓ当り20ミリモル以下の量の二硫化炭素と0.2ミリモルの水分とを含有する不活性有機溶媒溶液中で、コバルト化合物を成分とするシス-1, 4重合触媒の存在下に1, 3-ブタジエンを重合してシス-1, 4-ポリブタジエンを生成させ、

得られた重合反応混合液に、該重合反応混合液100重量部当り1~50重量部の1, 3-ブタジエンを添加するとともに、前記二硫化炭素以外の1, 2重合触媒の成分である一般式 $\text{AlR}_3$  (ただし、Rは炭素数1~6のアルキル基、フェニル基またはシクロアルキル基である) で表わされる有機アルミニウム化合物と、場合により1, 2重合触媒の他の成分であるコバルト化合物とを添加して1, 3-ブタジエンを1, 2重合し、沸騰n-ヘキサン不溶分5~30重量%と沸騰n-ヘキサン可溶分95~70重量%とからなる最終ポリブタジエンゴムを生成させることを特徴とする補強ポリブタジエンの製造法に関するものである。

この発明の方法によれば、1, 2重合時の1, 2-ポリブタジエンの収量を多くすることができるため単位時間当りのポリマー (補強ポリブタジエンゴム) の収量を増大させることができる。さらに、この発明の方法によれば、シス-1, 4重合時の重合系に二硫化炭素を存在させるにも拘らず、シス-1, 4重合は悪影響を受けず、また重合反応終了後に二硫化炭素を1, 3-ブタジエンや不活性有機溶媒から分離する必要がないため、これらの混合物を再循環して使用することができる。また、1, 2重合槽の入口においてすでに二硫化炭素の濃度が均一になっているため1, 2重合触媒による1, 3-ブタジエンの重合反応が均



一となり、1, 2重合槽内でのポリマーの付着量が減少し、連続運転時間を長くすることができる。

この発明の方法においては、1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と、これらの合計量1ℓ当り20ミリモル以下、好ましくは0.01~20ミリモル、特に好ましくは0.01~10ミリモルの二硫化炭素と、0.2~5ミリモル、好ましくは0.5~5ミリモルの水分とを混合するなどして、溶液中に前記の量の二硫化炭素と水分とを存在させておくことが必要である。

溶液中に存在する1, 2重合触媒の一成分である二硫化炭素の量が前記の量より多くても、1, 2重合触媒の重合活性は向上せずむしろ二硫化炭素の未回収量が増大するので好ましくない。また、溶液中に存在する水分の量が前記範囲外であると、シス-1, 4重合触媒および1, 2重合触媒の重合活性が低くなるので好ましくない。これら各成分を溶液中に存在させる方法、例えば各成分を混合する方法としては、それ自体公知の方法が採用できる。精製した回収溶剤を循環使用する場合など、1, 3-ブタジエンおよび不活性有機溶媒中に既に所定量の二硫化炭素または水分が含まれている場合には、不足している成分のみを添加するだけでよい。また、二硫化炭素として重合系中で分解して二硫化炭素を発生する化合物を使用してもよい。

前記の不活性有機溶媒としては、シス-1, 4ポリブタジエンを溶解することができてシス-1, 4重合触媒と1, 2重合触媒とに悪影響を及ぼさない有機溶媒であれば特に制限はないが、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、n-ヘプタン、n-ヘキサンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロペンタンなどの脂環族炭化水素、およびそれらのハロゲン化合物、例えばクロルベンゼンや塩化メチレンなどが挙げられる。

不活性有機溶媒と1, 3-ブタジエンとの割合は、不活性有機溶媒と1, 3-ブタジエンとの合計量に対する1, 3-ブタジエンの割合が5~40重量%、特に10~35重量%であることが好ましい。

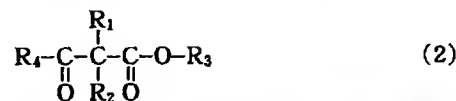
この発明の方法においては、1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素と水とを混合す

るなどして、溶液中の各成分の濃度を調節し、好ましくは混合液を10℃以下に冷却して、この不活性有機溶媒中で、コバルト化合物とハロゲン含有の有機アルミニウム化合物とから得られるシス-1, 4重合触媒のようなコバルト化合物を一成分とするシス-1, 4重合触媒の存在下に1, 3-ブタジエンを重合してシス-1, 4ポリブタジエンを生成させる。この発明の方法においては、重合系にハロゲン含有の有機アルミニウム化合物およびコバルト化合物などのシス重合触媒成分を添加する前に、所定量の水分を存在させておくことによつて前述の二硫化炭素の副反応を抑制することができ、重合系に二硫化炭素が存在するにも拘らず、高収率でシス-1, 4ポリブタジエンを得ることができるのである。

シス-1, 4重合触媒の一成分であるコバルト化合物としては、使用する不活性有機溶媒に可溶性コバルト化合物であれば特に制限はない。例えば、このようなコバルト化合物としては、コバルトのβ-ジケトン錯体またはコバルトのβ-ケート酸エステル錯体が好適に使用される。これらコバルト錯体の配位子であるβ-ジケトンとしては一般式



(式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>のそれぞれは、水素原子または炭素数1~3の脂肪族炭化水素基であり、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>のそれぞれは炭素数1~3の脂肪族炭化水素基である。)のβ-ジケトン類があげられ、また、配位子のβ-ケート酸エステルとしては、一般式

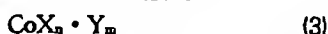


(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は前記と同じである。)のβ-ケート酸エステルがあげられる。特に好ましい錯体は、コバルト(Ⅱ)アセチルアセトナート、コバルト(Ⅲ)アセチルアセトナート、コバルトアセト酢酸エチルエステル錯体である。

またコバルト化合物として、炭素数6以上の有機カルボン酸のコバルト塩、例えばコバルトオク

トエート、コバルトナフテネート、コバルトベンゾエートなどを使用することができる。

さらに、コバルト化合物として、例えばハロゲン化コバルト錯体、すなわち一般式



(式中、Xはハロゲン原子、特に好ましくは塩素原子であり、nは2または3の整数であり、Yは配位子であり、mは1~4の整数である。)で表わされる錯体も好適に使用することができる。上式(3)において、配位子としてはハロゲン化コバルトと錯体を形成することが知られている任意の配位子、例えばピリジン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルアニリンなどのアミン、メチルアルコール、エチルアルコールなどのアルコールおよびN、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミドなどのN、N-ジアルキルアミドなどを挙げることができる。特に好ましいハロゲン化コバルト錯体としては、塩化コバルトピリジン錯体、塩化コバルトエチルアルコール錯体を挙げることができる。

シスー1、4重合触媒のアルミニウム成分として、ハロゲン含有の有機アルミニウム化合物が好適に使用され、例えば、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノブromaid、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライドなどを挙げることができる。

この発明の方法において、前記のシスー1、4重合触媒の使用量は、1、3-ブタジエン1モルに対して、ハロゲン含有の有機アルミニウム化合物が0.1ミリモル以上、特に0.5~50ミリモル、コバルト化合物が0.001ミリモル以上、特に0.005ミリモル以上であることが好ましい。また、コバルト化合物に対するハロゲン含有の有機アルミニウム化合物のモル比(Al/Co)は5以上、特に15以上であることが好ましい。

この発明の方法においてシス重合の重合温度は、-20~80℃、特に5~50℃が好ましく、重合圧力は常圧または加圧のいずれでもよく、重合時間(シス重合槽内での平均滞留時間)は触媒濃度、モノマー濃度、重合温度などによつて異なるが通常10分~2時間の範囲が好ましい。特に、シス重合後のポリマー濃度が80~160 g/lとなる

ようにシス重合を行なうのが好ましい。また、シス重合はシス重合槽内にて溶液を攪拌混合して行なう。シス重合に用いる重合槽としては、高粘度液攪拌装置付きの重合槽、例えば、特公昭40-2645号公報に記載されている装置を用いることができる。

前記のシス重合は、シスー1、4構造含有率90%以上、特に95%以上で、トルエン30℃の固有粘度 $[\eta]_{\text{トルエン}}^{30^\circ\text{C}}$ が1.5~8、特に1.5~5であるシスー1、4ポリブタジエンが生成するように行なうのが好ましい。 $[\eta]_{\text{トルエン}}^{30^\circ\text{C}}$ を適当な値にするために、公知の分子量調節剤、例えば、シクロオクタジエン、アレンなどの非共役ジエン類、またはブテン-1のような $\alpha$ -オレフィンを使用することができる。また、シス重合時のゲルの生成を抑制するために公知のゲル防止剤を使用することもできる。

この発明の方法においては、前述のようにして得られたシスー1、4ポリブタジエン、シスー1、4重合触媒および二硫化炭素を含有する重合反応混合液に、該重合反応混合液100重量部当り1~50重量部、好ましくは1~20重量部の1、3-ブタジエンを添加する必要がある。添加する1、3-ブタジエンの温度は20℃以下、特に0℃以下が好ましい。1、3-ブタジエンの添加量が前記下限より少ないと、1、2重合時の1、2-ポリブタジエンの収量が增大しないので好ましくなく、1、3-ブタジエンの添加量が前記上限より多くても、1、2重合時の1、2-ポリブタジエンの収量は増大せずむしろ未反応の1、3-ブタジエンの回収に要するエネルギーが増大するので好ましくない。1、3-ブタジエンはそのまま添加してもよく、1、3-ブタジエンを高濃度で含む不活性有機溶媒との混合液として添加してもよい。

本発明によるシス重合では40℃以上の高温でも高活性であり、工業的には40℃以上、例えば60℃の重合温度が用いられる。しかるに、1、2重合の活性は50℃以上ではかなり低下するので、シス重合反応混合液を冷却する必要がある。1、2重合槽へ冷モノマーを加えて冷却する方法は、後述するように優れた方法である。

この発明の方法においては、重合反応混合液に所定量の1、3-ブタジエンを添加するととも

に、前記二硫化炭素以外の1, 2重合触媒の成分である一般式 $\text{AlR}_3$ で表わされる有機アルミニウム化合物と、場合により1, 2重合触媒の他の成分であるコバルト化合物とを添加して1, 3-ブタジエンを重合し、沸騰 $n$ -ヘキサン不溶分5~30重量%と沸騰 $n$ -ヘキサン可溶分95~70重量%とからなる最終ポリブタジエンゴムを生成させる。

1, 2重合触媒のアルミニウム成分である前記の一般式 $\text{AlR}_3$ で表わされる有機アルミニウム化合物としては、トリエテルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウムなどを挙げることができる。

1, 2重合触媒のコバルト成分としては、前記のシス-1, 4重合触媒の成分であるコバルト化合物として挙げられたものと同じものが挙げられる。

さらに、可溶性のコバルト化合物として(1, 3-ブタジエン)[1-(2-メチル-3-ブテニル)- $\pi$ -アリル]コバルトのようなオレフィン、ジオレフィンのコバルト錯体を好適に使用することができる。また、特開昭57-125206号公報に記載されている方法によつて不活性有機溶媒(重合溶媒)中で1, 3-ブタジエン存在下にコバルト化合物とトリアルキルアルミニウムとを混合させて得られるコバルトの1, 3-ブタジエン錯体を含む混合物をIn Situ法によりそのまま使用することができる。

この発明の方法において、シス重合触媒のコバルト化合物と1, 2重合触媒のコバルト化合物とが同一である場合には、シス重合時に、1, 2重合にも必要な量のコバルト化合物を合わせて添加し、1, 2重合時には有機アルミニウム化合物を添加するだけに条件を選ぶこともできる。

前記の一般式 $\text{AlR}_3$ で表わされる有機アルミニウム化合物とコバルト化合物(1, 2重合時にコバルト化合物を添加する場合)とは、不活性有機溶媒と混合して各々シス重合後の重合反応混合液に添加してもよいが、重合反応混合液に添加する前記の1, 3-ブタジエンまたは1, 3-ブタジエンを高濃度で含む不活性有機溶媒との混合液と混合して各々添加するのが好ましい。前記の1, 3-ブタジエンにコバルト化合物を加えた液にさ

らに、一般式 $\text{AlR}_3$ で表わされる有機アルミニウム化合物の一部を加えるなどして1, 3-ブタジエンとコバルト化合物と有機アルミニウム化合物の一部とを混合した後、シス重合反応混合液に加えれば、1, 2重合の活性をあげることができる。この場合、1, 3-ブタジエンと混合する有機アルミニウムの量はコバルト化合物の等モル以上で10倍モル以下、特に3倍モル以下が好ましい。1, 3-ブタジエン中でコバルト化合物と有機アルミニウム化合物とを反応させることによつて、コバルト化合物を1, 2重合に好適な前述の(1, 3-ブタジエン)[1-(2-メチル-3-ブテニル)- $\pi$ -アリル]コバルトに高収率で変えることができる。

1, 2重合触媒の使用量は、触媒各成分の種類および組合せ、並びに重合条件によつて相違するが、重合系内の1, 3-ブタジエン1モル当り、コバルト化合物が0.005ミリモル以上、特に0.01~5ミリモル、有機アルミニウム化合物が0.1ミリモル以上、特に0.5~50ミリモル、二硫化炭素が0.001ミリモル以上、特に0.01~10ミリモルであることが好ましい。

この発明の方法において、1, 2重合の重合温度は、-20~80°C、特に5~50°Cが好ましく、重合圧力は常圧または加圧のいずれもよく、重合時間は10分~2時間の範囲が好ましい。特に、1, 2重合後のポリマー濃度が80~160 $g/l$ となるように1, 2重合を行なうのが好ましい。また、1, 2重合は1, 2重合槽にて、溶液を攪拌混合して行なう。1, 2重合に用いる重合槽としては、1, 2重合中に重合反応混合物がさらに高粘度となり、ポリマーが重合槽内に付着しやすいので、特公昭40-2645号公報に記載されているような重合槽内壁に付着したポリマーを掻取るための掻取り部材と材料推進装置(例えばねじ軸攪拌機や螺旋リボンの攪拌機)を備えた重合槽を用いることが好ましい。

1, 2重合の温度はシス重合よりも低い温度が用いられることが多く、このため1, 2重合槽をシス重合槽よりもさらに冷却することが好ましい。しかしながら、重合槽壁へのポリマー付着量が冷却用ブラインの温度が低いと増大する傾向にあることが認められた。本発明の方法において、内部より冷モノマーを添加し、一方、冷却水の温

度を上昇させるか、冷却水の量を減少させるなどして冷却する温度をなるべく高めるか、場合によっては外部から加温することによって重合温度をコントロールすることも可能となる。

特に、1, 2重合を予備重合と主重合との2段に分割して行ない、1, 2重合触媒は予備重合においてのみ添加することによって、1, 2重合時に生成する不活性有機溶媒に不溶な1, 2-ポリブタジエン1, 2重合槽内に付着することによって生ずる問題、例えば1, 2重合の連続運転が可能となる時間がシス重合のそれと比べて著しく短いこと、の改良に対して効果的である。この場合、予備重合の重合槽として前記の撹取り部材と材料推進装置とを備えた重合槽を用い、予備重合での重合時間（滞留時間）は1, 2重合の全重合時間の5~60%とするのが好ましい。

1, 2重合の際、重合系における1, 3-ブタジエンの濃度は7~35重量%であることが好ましい。

重合反応終了後ポリブタジエンゴムを取得するにはそれ自体公知の方法を適用することができる。例えば、1, 2重合によって得られた重合反応混合物を、好ましくは重合停止槽に供給し、この重合反応混合物に、重合停止剤を添加して重合を停止した後、固形分である補強ポリブタジエンゴムを分離取得する。

前記の重合停止剤としては、ハロゲン含有の有機アルミニウム化合物および一般式 $\text{AlR}_3$ で表わされる有機アルミニウム化合物と反応する化合物であればよく、例えば、メタノール、エタノールなどのアルコール、水、塩酸、硫酸などの無機酸、安息香酸などの有機酸、モノエタノールアミンやアンモニア、トリス（ノニルフエニル）ホスファイトのような亜リン酸エステルあるいは塩化水素ガスなどが挙げられる。特に好ましい重合停止剤としては、亜リン酸エステルが挙げられる。これらは、単独で重合反応混合物に添加してもよく、水、アルコールや不活性有機溶媒に混合して添加してもよい。

1, 3-ブタジエンの重合を停止した後、重合反応混合物にメタノールなどの沈澱剤を加えるか、あるいはフラツシュ（水蒸気を吹きこむかあるいは吹きこまずして溶媒を蒸発除去する）し固形分である重合体を析出させ、分離乾燥してポリ

ブタジエンゴムを得ることができる。このポリブタジエンには、1, 3-ブタジエンの重合を停止した後の重合反応混合物あるいはポリブタジエンゴムのスラリーなどに老化防止剤を添加する方法などによって、老化防止剤を配合することが好ましい。また、重合反応混合物から固形分である補強ポリブタジエンゴムを分離取得した残部の、未反応の1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを含有する混合物（回収溶剤といわれる）から、蒸留を含む精製工程によって精製された1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とは循環して再使用することができる。

この発明の方法によって得られるポリブタジエンゴムは、沸騰 $n$ -ヘキサン不溶分が5~30重量%であり、沸騰 $n$ -ヘキサン可溶分が95~70重量%であり、沸騰 $n$ -ヘキサン不溶分の融点が180~215℃である。

この発明の方法によると、最終ゴム製品にしたときに優れた物性を示す補強ポリブタジエンゴムを連続的に製造することができる。

次に実施例および比較例を示す。実施例の記載において、補強ポリブタジエンゴムの沸騰 $n$ -ヘキサン不溶分は、2gの補強ポリブタジエンゴムを200mlの $n$ -ヘキサンに室温で溶解させた後、不溶分を4時間ソクスレー抽出器によって抽出し、抽出残分を真空乾燥し、その重量を精秤して求めたものである。また、沸騰 $n$ -ヘキサン可溶分は、上記のようにして得られた $n$ -ヘキサン溶解分およびソクスレー抽出器による抽出分から $n$ -ヘキサンを蒸発除去した後、真空乾燥し、その重量を精秤して求めたものである。また、補強ポリブタジエンゴムの沸騰 $n$ -ヘキサン可溶分およびシス-1, 4重合後のポリブタジエンのシス-1, 4構造含有率は赤外吸収スペクトル（IR）により測定し、沸騰 $n$ -ヘキサン不溶分の1, 2-構造含有率は核磁気共鳴スペクトル（NMR）により測定し、沸騰 $n$ -ヘキサン不溶分の融点は自記差動熱量計（DSC）による吸熱曲線のピーク温度により決定した。

また、補強ポリブタジエンゴムの沸騰 $n$ -ヘキサン可溶分およびシス-1, 4重合後のポリブタジエンの極限粘度 $[\eta]$ については30℃、トルエン中で測定した値であり、補強ポリブタジエンゴムの沸騰 $n$ -ヘキサン不溶分の環元粘度 $\eta_{sp}/C$

13

については、135°C、テトラリン中で測定した値である。

また、溶液中の二硫化炭素の含有量は、株式会社日立製作所製の炎光光度検出器を持つガスクロマトグラフィーを使用し、充填剤としてクロモソ

#### 実施例 1

1, 3-ブタジエンを25.9重量%、二硫化炭素を11mg/ℓの濃度で含有するベンゼンの溶液から脱水塔により水分を除き、得られた溶液に水分を38mg (1.9ミリモル) / ℓの割合で添加後、攪拌翼付の混合槽で混合し溶解させた。この溶液を内容積20ℓの攪拌翼付混合槽に毎時52ℓの割合で供給し、ジエチルアルミニウムモノクロライドを毎時25.7g (214ミリモル) 混入し、35°Cで25分間 (平均滞留時間) 混合した。得られた熟成液を、-5°Cに冷却後、内容積20ℓのリボン型攪拌翼付のステレンス製オートクレープで外筒に温度調節用のジャケットを備え、-10°CのCaCl<sub>2</sub>水溶液を該ジャケットに循環させたシスー1, 4重合槽に毎時52ℓの割合で供給し、コバルトオクトエートを毎時328mg、1, 5-シクロオクタジエンを毎時61.3g、ジウラリル-3, 3'-チオジプロピオネートを毎時6.7g供給し、重合温度50°C、平均滞留時間23分間にて1, 3-ブタジエンをシスー1, 4重合した。このシスー1, 4重合による1時間当りのポリブタジエン生成量は4.0kgであり、このポリブタジエンは、シスー1, 4構造含有率が97%以上であり〔η〕(固有粘度、30°C、トルエン中) が1.9であり、200メツシュの金網を用いて測定したゲル分が0.01%以下であった。

シスー1, 4重合槽で得られた重合反応混合液を、シスー1, 4重合槽と同じ型 (但し、リボン型攪拌翼にさらに掻取り用のスクレーパーが備えてある) の重合槽である1, 2重合槽に毎時52ℓの割合で供給し、35°Cの1, 3-ブタジエンを毎時2.5ℓ、トリエチルアルミニウムを毎時30.2g、コバルトオクトエートを毎時312mg供給し、重合温度54°C、平均滞留時間22分間にて110r.p.m.の速度で攪拌混合下に1, 3-ブタジエンを1, 2重合した。得られた重合反応混合物を攪拌翼付混合槽に連続的に供給し、これにトリス (ノニルフェニル) ホスファイト (TNP) をコバルトオクトエートに対して2倍モル、さらに少量の水を混入

14

して重合を停止した。この混合物を攪拌翼付の溶剤蒸発槽 (スチームストリップパー) に毎時120ℓで供給し、熱水および4kg/cm<sup>2</sup>の飽和水蒸気を供給し、混合物を熱水中に分散させ溶剤を蒸発させた。

蒸発槽からスラリーを抜き出し、水と分散ポリブタジエンの屑 (クラム) とを分離した後、クラムを常温で真空乾燥して補強ポリブタジエンゴムを得た。

30時間連続的に重合して、重合時間 (平均滞留時間) 1時間当り平均4.6kgの補強ポリブタジエンゴムが得られた。この補強ポリブタジエンゴムは、沸騰n-ヘキサン不溶分が10.2%であり、この沸騰n-ヘキサン不溶分は融点が206°Cであり、還元粘度 $\eta_{sp}/C$  (135°C、テトラリン中) が2.7 (dl/g) であり、1, 2-構造含有率が92.9%であり、沸騰n-ヘキサン可溶分はシスー1, 4構造含有率が97.0%であり、〔η〕が2.1であった。

重合反応終了後、1, 3-ブタジエンのベンゼン溶液を毎時50ℓの割合で30分間流した後、重合槽内の攪拌翼および内壁に付着しているポリマーをかきおとし、真空乾燥して付着ポリマーを得た。付着ポリマー量は、シスー1, 4重合槽では18g (うちゲル分が3g) であり、1, 2重合槽では98gであった。

#### 実施例 2

1, 2重合槽に加える各成分の添加方法を、トリエチルアルミニウムを1, 3-ブタジエンに添加混合して1, 2重合槽に供給した他は実施例1と同様に実施した。結果をまとめて第1表に示す。

#### 実施例 3

1, 2重合槽に加える各成分の添加量を、1, 3-ブタジエンを毎時1.5ℓ、トリエチルアルミニウムを毎時30.8g、コバルトオクトエートを毎時411mg 1, 2重合槽に供給した他の実施例2と同様に実施した。結果をまとめて第1表に示す。

#### 実施例 4

1, 2重合槽に加えるトリエチルアルミニウムのうちの一部 (コバルトオクトエートの1.5倍モル) とコバルトオクトエートとを1, 3-ブタジエンに添加混合して得られた混合液を1, 2重合槽に供給した他は実施例1と同様に実施した。結

15

16

果をまとめて第1表に示す。

た。結果をまとめて第1表に示す。

## 実施例 5

## 比較例 1

トリエチルアルミニウムを1, 3-ブタジエンに添加混合した後-10°Cに冷却した混合液を1, 2重合槽に供給し、1, 2重合槽に供給する冷却水の量を減少させた他は実施例2と同様に実施し

1, 2重合槽に二硫化炭素を供給し、1, 3-ブタジエンを供給しなかった他は実施例1と同様に実施した。結果をまとめて第1表に示す。

第 1 表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
1, 2重合層へ供給する各成分						
1, 3-ブタジエン ℓ/時間	2.5	2.5	1.5	2.5	2.5	0
トリエチルアルミニウム g/時間	30.2	30.2	30.8	30.2	30.2	30.2
コバルトオクトエート mg/時間	312	312	411	312	312	312
各成分の供給方法	別々	〔トリエチルアルミニウムを1, 3-ブタジエンと混合して添加〕	同左	〔コバルトオクトエートを1, 3-ブタジエンに加え、さらにトリエチルアルミニウムの一部を加えて後添加〕	〔トリエチルアルミニウムを1, 3-ブタジエンと混合して添加〕	別々
重合温度 ℃	45	45	45	45	45	45
平均滞留時間 分	22	22	22	22	22	23
補強ポリブタジエンゴム						
収量 kg/時間	4.6	4.7	4.7	4.8	4.7	4.3
沸騰n-ヘキサン不溶分						
割合 %	10.2	10.6	10.6	13.8	10.7	7.7
融点 ℃	206	206	206	205	206	206
還元粘度 η <sub>sp</sub> /C	2.7	2.8	2.9	2.6	2.8	2.6
1, 2構造含有率 %	92.9	92.6	93.0	92.7	93.0	93.2
沸騰n-ヘキサン可溶分						
〔η〕	2.1	2.1	2.1	2.0	2.1	2.1
シス1, 4構造含有率	97.0	97.2	97.1	97.0	97.1	97.1
1, 2重合層でのポリマー付着量 g	98	68	65	80	40	131

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 平3-63566

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 F 136/06  
2/00  
4/70  
6/06

識別記号

MPT  
MAK  
MFC  
MFT

庁内整理番号

8416-4 J  
7107-4 J  
8016-4 J  
8016-4 J

⑭ 公告 平成3年(1991)10月1日

発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 補強ポリブタジエンゴムの製造法

⑯ 特 願 昭57-183749

⑰ 公 開 昭59-74107

⑱ 出 願 昭57(1982)10月21日

⑲ 昭59(1984)4月26日

⑳ 発 明 者 前 原 信 則 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉  
石油化学工場内

㉑ 発 明 者 宇 多 田 紀 文 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉  
石油化学工場内

㉒ 発 明 者 小 田 泰 史 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉  
石油化学工場内

㉓ 発 明 者 芦 高 秀 知 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高  
分子研究所内

㉔ 発 明 者 石 川 英 雄 東京都千代田区霞が関3丁目7番2号 宇部興産株式会社  
東京本社内

㉕ 出 願 人 宇 部 興 産 株 式 会 社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

審 査 官 高 梨 操

㉖ 参 考 文 献 特開 昭58-109512 (JP, A) 特公 昭63-36324 (JP, B2)

1

㉗ 特許請求の範囲

1 1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合し、  
ついで1, 2重合する方法において、

(a) 1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とを混  
合し、

(b) 得られた1, 3-ブタジエンの不活性有機溶  
媒溶液中の水分の濃度を調節し、

(c) ついで、シス-1, 4重合触媒の成分であ  
る一般式  $\text{AIR}_n\text{X}_{3-n}$

(ただし、Rは炭素数1~6のアルキル基、フ  
エニル基またはシクロアルキル基であり、Xは  
ハロゲン原子であり、nは1.5~2の数字であ  
る)で表わされるハロゲン含有の有機アルミニ  
ウム化合物とシス-1, 4重合触媒の他の成分  
であるコバルト化合物とを同時に添加する  
か、または、ハロゲン含有の有機アルミニウム  
化合物を添加後1分未満内にコバルト化合物を  
添加し、

2

得られた溶液を攪拌混合してシス-1, 4ポ  
リブタジエンを生成させ、

(d) 得られた重合反応混合液中に、コバルト化  
合物と一般式  $\text{AIR}_n$

5 (ただし、Rは前記と同じである。)で表わさ  
れる有機アルミニウム化合物と、二硫化炭素と  
から得られる1, 2重合触媒を存在させて、  
1, 3-ブタジエンを重合し、沸騰n-ヘキサ  
ン不溶分5~30重量%と沸騰n-ヘキサン可溶  
分95~70重量%とからなる最終ポリブタジエン  
ゴムを生成させ、

(e) 得られた重合反応混合物に重合停止剤を添加  
した後、固形分であるポリブタジエンゴムを分  
離取得し、

15 (f) 残部の未反応の1, 3-ブタジエン、不活性  
有機溶媒および二硫化炭素を含有する混合物か  
ら、蒸留によつて1, 3-ブタジエンと不活性  
有機溶媒とを留分として取得するとともに、吸

着分離処理あるいは二硫化炭素付加物分離処理  
 によつて二硫化炭素を分離除去し、二硫化炭素  
 を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンと不  
 活性有機溶媒とを前記の(a)工程に循環させる、  
 ことを特徴とする補強ポリブタジエンゴムの製造  
 法。

#### 発明の詳細な説明

この発明は、沸騰n-ヘキサン不溶分5~30重  
 量%と沸騰n-ヘキサン可溶分95~70重量%と  
 からなる補強ポリブタジエンゴムの製造法に關する  
 ものである。

1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合触媒の  
 存在下に重合して得られるシス-1, 4ポリブ  
 タジエンは、タイヤその他のゴム製品の原料として  
 大量に製造されている。シス-1, 4ポリブタ  
 ジエンから得られたゴム製品の物理的性質が、特に  
 反発弾性の良いこと、発熱量の小さいこと、耐摩  
 耗性の優れていることなどの点で天然ゴムからの  
 製品よりも優れていることが、シス-1, 4ポリ  
 ブタジエンの大量に使用されている理由の一つで  
 ある。しかしながら、シス-1, 4ポリブタジ  
 エンは、これから得られたゴム製品の引裂強度が小  
 さく、耐屈曲亀裂成長特性が小さいという欠点を  
 有している。

このシス-1, 4ポリブタジエンの有する欠点  
 を改良したポリブタジエンゴムとして、1, 3-  
 ブタジエンをシス-1, 4重合触媒の存在下に重  
 合してシス-1, 4ポリブタジエンを生成させ、  
 続いて1, 2重合触媒の存在下に1, 3-ブタジ  
 エンを重合することによつて得られる新規なポリ  
 ブタジエンが提案された(特公昭49-17666号公  
 報)。

上記公報には、加硫すると引裂強度が大きく耐  
 屈曲亀裂成長特性が優れたポリブタジエンの製造  
 実験例が記載されている。

しかし、上記公報に記載されているポリブタジ  
 エンの製造法は、1, 2重合触媒の一成分として  
 二硫化炭素を用い、この二硫化炭素を1, 2重合  
 槽に添加する方法であり、二硫化炭素は重合反応  
 終了後1, 3-ブタジエンや不活性有機溶媒と、  
 特に1, 3-ブタジエンと、蒸留によつては完全  
 に分離することが困難であり、二硫化炭素の取扱  
 いがむづかしく、そのため前記ポリブタジエンの  
 製造を実用化することが困難であつた。

そこで、この発明者らは、上記の優れた物性を  
 有するポリブタジエンゴムの連続的な製造法を提  
 供することを目的として鋭意研究した結果、この  
 発明を完成した。

すなわち、この発明は、不活性有機溶媒中で  
 1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合し、つい  
 で1, 2重合する方法において、

(a) 1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とを混  
 合し、

(b) 得られた1, 3-ブタジエンの不活性有機溶  
 媒溶液中の水分の濃度を調節し、

(c) ついで、シス-1, 4重合触媒の一成分であ  
 る一般式 $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$

(ただし、Rは炭素数1~6のアルキル基、フ  
 ェニル基またはシクロアルキル基であり、Xは  
 ハロゲン原子であり、nは1.5~2の数字であ  
 る)で表わされるハロゲン含有の有機アルミニ  
 ウム化合物とシス-1, 4重合触媒の他の一成分  
 であるコバルト化合物とを添加し、

得られた溶液を攪拌混合してシス-1, 4ポリ  
 ブタジエンを生成させ、

(d) 得られた重合反応混合液中に、コバルト化  
 合物と一般式 $\text{AlR}_n$

(ただし、Rは前記と同じである。)で表わさ  
 れる有機アルミニウム化合物と、二硫化炭素と  
 から得られる1, 2重合触媒を存在させて、  
 1, 3-ブタジエンを重合し、沸騰n-ヘキサ  
 ン不溶分5~30重量%と沸騰n-ヘキサン可溶  
 分95~70重量%とからなる最終ポリブタジ  
 エンゴムを生成させ、

(e) 得られた重合反応混合物に重合停止剤を添  
 加した後、固形分であるポリブタジエンゴムを分  
 離取得し、

(f) 残部の未反応の1, 3-ブタジエン、不活性  
 有機溶媒および二硫化炭素を含有する混合物か  
 ら、蒸留によつて1, 3-ブタジエンと不活性  
 有機溶媒とを留分として取得するとともに、吸  
 着分離処理あるいは二硫化炭素付加物分離処理  
 によつて二硫化炭素を分離除去し、二硫化炭素  
 を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンと不  
 活性有機溶媒とを前記の(a)工程に循環させる、  
 ことを特徴とする補強ポリブタジエンゴムの製造  
 法に關するものである。

この発明の方法においては、最初の(a)工程にお



いて、1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とを、好ましくは1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒との合計量に対する1, 3-ブタジエンの割合が3重量%以上、特に3~40重量%の範囲となるように混合する。

前記の不活性有機溶媒としては、シス-1, 4ポリブタジエンを溶解しうる有機溶媒であれば特に制限はないが、ベンゼン、トルエン、キリレンなどの芳香族炭化水素、*n*-ヘプタン、*n*-ヘキサンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロペンタンなどの脂環族炭化水素、およびそれらのハロゲン化物、例えば塩化メチレン、クロルベンゼンなどが挙げられる。

この発明の方法においては、(b)工程において、前述のようにして得られた混合液中の水分の濃度を調節する。この発明の方法において、混合液中に既に所定量の水が存在する場合には次の(c)工程に移ることができる。水分は、混合液1ℓ中に0.5~5ミリモルの濃度で含有されることが好ましい。水分の濃度を調節する方法としては、それ

自体公知の方法が採用できる。この発明の方法においては、1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒との混合液中の水分の濃度を調節した後、好ましくは混合液を10℃以下に冷却した後、(c)工程において、前記の一般式 $AlR_nX_{3-n}$ で表わされるハロゲン含有の有機アルミニウム化合物およびコバルト化合物を添加し、得られた溶液を攪拌混合し1, 3-ブタジエンを重合してシス-1, 4ポリブタジエンを生成させる。この発明の方法においては、重合系にハロゲン含有の有機アルミニウム化合物およびコバルト化合物を添加する前に、前述のようにして、あらかじめ水分の濃度を調節しておくことが必要であり、これによって1, 3-ブタジエンを重合して高収率でシス-1, 4ポリブタジエンを得ることができるのである。

シス-1, 4重合触媒のアルミニウム成分である前記の一般式 $AlR_nX_{3-n}$ で表わされるハロゲン含有の有機アルミニウム化合物としては、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノブromaid、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライドなどを挙げることができる。

シス-1, 4重合触媒の他の一成分であるコバ

ルト化合物は、使用する不活性有機溶媒に可溶なものであればどのようなものでもよい。例えば、このようなコバルト化合物としては、コバルト(II)アセチルアセトナート、コバルト(III)アセチルアセトナートなどのコバルトのβ-ジケトン錯体、コバルトアセト酢酸エチルエステル錯体のようなコバルトのβ-ケト酸エステル錯体、コバルトオクトエート、コバルトナフテネート、コバルトベンゾエートなどの炭素数6以上の有機カルボン酸のコバルト塩、塩化コバルトピリジン錯体、塩化コバルトエチルアルコール錯体などのハロゲン化コバルト錯体などを挙げることができる。

この発明の方法において、シス-1, 4重合触媒の使用量は、1, 3-ブタジエン1モルに対して、ハロゲン含有の有機アルミニウム化合物が0.1ミリモル以上、特に0.5~50ミリモル、コバルト化合物が0.001ミリモル以上、特に0.005ミリモル以上であることが好ましい。また、コバルト化合物に対するハロゲン含有の有機アルミニウム化合物のモル比(Al/Co)は5以上、特に15以上であることが好ましい。

この発明の方法においてシス重合の重合温度は、-20~80℃、特に5~50℃が好ましく、重合圧力は常圧または加圧のいずれでもよく、重合時間(シス重合槽内での平均滞留時間)は触媒濃度、モノマー濃度、重合温度などによつて異なるが通常10分~10時間の範囲が好ましい。また、シス重合はシス重合槽内にて溶液を攪拌混合して行なう。シス重合に用いる重合槽としては、高粘度液攪拌装置付きの重合槽、例えば、特公昭40-2645号公報に記載されている装置を用いることができる。

前記のシス重合は、シス-1, 4構造含有率90%以上、特に95%以上で、トルエン30℃の固有粘度 $[\eta]_{30^\circ C}^{トルエン}$ が1.5~8、特に1.5~5であるシス-1, 4ポリブタジエンが生成するように行なうのが好ましい。 $[\eta]_{30^\circ C}^{トルエン}$ を適当な値にするために、公知の分子量調節剤、例えば、シクロオクタジエン、アレンなどの非共役ジエン類、またはブテン-1のようなα-オレフィンを使用することができる。また、シス重合時のゲルの生成を抑制するために公知のゲル防止剤を使用することもできる。

この発明の方法においては、(d)工程において、前記の(c)工程：シス重合工程で得られた重合反応混合液中に、コバルト化合物と一般式 $AlR_3$ で表わされる有機アルミニウム化合物と、二硫化炭素とから得られる1, 2重合触媒を存在させて、1, 3-ブタジエンを重合し、沸騰n-ヘキサン不溶分5~30重量%と沸騰n-ヘキサン可溶分95~70重量%とからなる最終ポリブタジエンゴムを生成させる。

1, 2重合触媒のアルミニウム成分である前記の一般式 $AlR_3$ で表わされる有機アルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウムなどを挙げることができる。

1, 2重合触媒のコバルト成分としては、前記のシス-1, 4重合触媒の成分であるコバルト化合物として挙げられたものと同じものが挙げられる。

1, 2重合触媒の成分である二硫化炭素は特に限定されないが水分を含まないものであることが好ましい。

1, 2重合触媒の使用量は、触媒各成分の種類および組合せ、並びに重合条件によつて相違するが、1, 3-ブタジエン1モル当り、コバルト化合物が0.005ミリモル以上、特に0.01~5ミリモル、有機アルミニウム化合物が0.1ミリモル以上、特に0.5~50ミリモル、二硫化炭素が0.001ミリモル以上、特に0.01~10ミリモルであることが好ましい。

この発明の方法において、シス重合触媒のコバルト化合物と1, 2重合触媒のコバルト化合物とが同一である場合には、シス重合時に、1, 2重合にも必要な量のコバルト化合物を合わせて添加し、1, 2重合時には有機アルミニウム化合物を添加するだけに条件を選ぶこともできる。

この発明の方法において、1, 2重合の重合温度は、-20~80℃、特に5~50℃が好ましく、重合圧力は常圧または加圧のいずれかでもよく、重合時間は10分~10時間の範囲が好ましい。また、

1, 2重合は1, 2重合槽にて、溶液を攪拌混合して行なう。1, 2重合に用いる重合槽としては、1, 2重合中に重合反応混合物がさらに高粘度となり、ポリマーが重合槽内に付着しやすいの

で、特公昭40-2645号公報に記載されているような掻取り部材を備えた重合槽を用いることが好ましい。

1, 2重合の際、重合系における1, 3-ブタジエンの濃度は3~35重量%であることが好ましい。

この発明の方法においては、(e)工程において、前記の(d)工程：1, 2重合工程で得られたポリブタジエンゴム、未反応の1, 3-ブタジエン、二硫化炭素、コバルト化合物、有機アルミニウム化合物および不活性有機溶媒を含有する重合反応混合物を、好ましくは重合停止槽に供給し、この重合反応混合物に、重合停止剤を添加して重合を停止した後、固形分であるポリブタジエンゴムを分離取得する。

前記の重合停止剤としては、前述の一般式 $AlR_3X_{3-n}$ で表わされるハロゲン含有の有機アルミニウム化合物および一般式 $AlR_3$ で表わされる有機アルミニウム化合物と反応する化合物であればよく、例えば、メタノール、エタノールなどのアルコール、水、塩酸、硫酸などの無機酸、酢酸、安息香酸などの有機酸、モノエタノールアミンやアンモニア、トリス(ノニルフェニル)ホスファイトのような亜リン酸エステルあるいは塩化水素ガスなどが挙げられる。特に好ましい重合停止剤としては、亜リン酸エステルが挙げられる。これらは、単独で重合反応混合物に添加してもよく、水、アルコールや不活性有機溶媒に混合して添加してもよい。

1, 3-ブタジエンの重合を停止した後、重合反応混合物にメタノールなどの沈澱剤を加えるか、あるいはフラツシュ(水蒸気を吹きこむかあるいは吹きこまずして揮発分を蒸発除去する。)し固形分である重合体を析出させ、分離乾燥してポリブタジエンゴムを得ることができる。このポリブタジエンゴムには、1, 3-ブタジエンの重合を停止した後の重合反応混合物あるいはポリブタジエンゴムのスラリーなどに老化防止剤を添加する方法などによつて、老化防止剤を配合することが好ましい。

この発明の方法によつて得られるポリブタジエンゴムは、沸騰n-ヘキサン不溶分が5~30重量%であり、沸騰n-ヘキサン可溶分95~70重量%であり、沸騰n-ヘキサン不溶分の融点が180~

215°Cである。

この発明の方法においては、(f)工程において、重合反応混合物から固形分であるポリブタジエンゴムを分離取得した残部の、未反応の1, 3-ブタジエン、不活性有機溶媒および二硫化炭素を含有する混合物（通常回収溶剤といわれる）から、蒸留によつて1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とを留分として取得し、一方二硫化炭素の吸着分離処理あるいは二硫化炭素付加物分離処理の処理によつて、二硫化炭素を分離除去し、二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とを回収する。

前記の3成分を含有する混合物から、アミノ基含有イオン交換樹脂のような塩基性陰イオン交換樹脂を用いる吸着分離処理によつて二硫化炭素を分離除去するが、あるいは、二硫化炭素と反応して、不活性有機溶媒に不溶な付加物、水溶性の付加物、あるいは1, 3-ブタジエンおよび不活性有機溶媒よりも明らかに高い沸点を有する付加物を形成する窒素含有化合物を二硫化炭素と反応させ、生成した付加物を溶液からそれ自体公知の方法で分離する二硫化炭素付加物分離処理によつて二硫化炭素を分離除去した後、蒸留によつて、二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とを留分として回収することができる。

また、前記の3成分を含有する混合物から、蒸留によつて、前記の3成分を留分として回収し、この留分から、前述の吸着分離あるいは二硫化炭素付加物分離処理によつて二硫化炭素を分離除去することによつても、二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とを回収することができる。

または、前記の3成分を含有する混合物から、蒸留によつて、二硫化炭素を含有する1, 3-ブタジエンを留分として、二硫化炭素を実質的に含有しない不活性有機溶媒を釜残として取得し、前記の留分から、前述の吸着分離あるいは二硫化炭素付加物分離処理によつて二硫化炭素を分離除去し、一方、前記の釜残から蒸留によつて不活性有機溶媒を留分として取得することによつても、二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とを回収することができる。

前記の塩基性陰イオン交換樹脂を用いる二硫化

炭素の吸着分離処理は、バッチ法で行なつてもよく、あるいは流通法で行なつてもよく、5~60°Cで1~60分間（滞留時間）行なうことが好ましい。前記の塩基性陰イオン交換樹脂としては、一般に市販されているアンバーライトIR-45、ダイヤイオンWA-21、ダウエックス3、デューライトA-7などの弱塩基性陰イオン交換樹脂を用いることができる。バッチ法で処理する場合には、塩基性陰イオン交換樹脂の量は処理する溶液100容量部当り0.1~10容量部が好ましい。また、流通法で処理する場合には、空間速度（Space Velocity）〔1時間当りの流通量（ $\text{ml/hr}$ ）を充填剤の体積（ $\text{ml}$ ）で除いた値で通常単位を付さないで示される〕は2~15が好ましい。塩基性陰イオン交換樹脂は処理前に不活性有機溶媒で膨潤させるのが好ましい。また、弱塩基性陰イオン交換樹脂を用いて二硫化炭素を除去する際に、微量の $\text{H}_2\text{S}$ が副生するので、弱塩基性陰イオン交換樹脂で処理した液をさらに水洗するか、あるいはダイヤイオンPA-316のような強塩基性陰イオン交換樹脂を用いて $\text{H}_2\text{S}$ を除くのが好ましい。

また、前記の二硫化炭素付加物分離処理は、処理する溶液中に、該溶液に含有される二硫化炭素1モルに対して1~20モルの窒素含有化合物を添加し、5~60°Cで5~120分間攪拌混合して二硫化炭素と窒素含有化合物とを反応させた後、反応生成物を溶液から分離して行なうことが好ましい。前記の反応生成物を含む溶液を水洗、蒸留、戸過あるいは遠心分離などして、溶液から二硫化炭素と窒素含有化合物との反応生成物を分離すればよい。前記の窒素含有化合物としては、メラミン、グアニジン、エチレンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、1, 12-ドデカメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジエチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ラウロアミン、ジ-*n*-ブチルアミンなどの脂肪族アミン；アニリン、2, 4-ジアミノフェノール、2, 4-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、2, 2'-ジアミノジフェニルメタン、2, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、3, 5-ジアミノ安息香酸、*p*-ジアミノアゾベンゼン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、ベンジ

11

ジン、3, 3-ジアミノベンジン、1, 2, 4, 5-テトラミノベンゼン、p, p'-ジアミノジフェニルオキサイド、ピペリジン、ベンジルアミンなどの芳香族アミン、シクロヘキシルアミン、シクロペンチルアミンなどの脂環族アミンなどが挙げられる。

前記した方法により回収された二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒は、前記の(a)工程に循環することができる。

上記のようにして循環された二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とは、補充の新しい1, 3-ブタジエンと混合して使用される。

また、二硫化炭素を吸着した塩基性陰イオン交換樹脂は酸洗浄、ついでアルカリ洗浄によつて二硫化炭素の回収と塩基性陰イオン交換樹脂の再生をすることができ、回収した二硫化炭素は精製した後、前記の(f)工程に循環することができる。

以下、この発明の方法を実施するさいに不活性有機溶媒としてベンゼンのような1, 3-ブタジエンの沸点より高い沸点を有する不活性有機溶媒を用いた一態様を示す第1図のフローシートを用いて、この発明をさらに説明する。ただし、この発明の範囲は以下の記載に限定されるものではない。

第1図において、フレッシュ1, 3-ブタジエンタンク1から導管20により送入された1, 3-ブタジエンと、精製された回収溶剤タンク2から導管21により送入された精製された回収溶剤(1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒との混合物)とが混合機3にて混合される。得られた1, 3-ブタジエンのベンゼン溶液は導管22を経て混合機4に導かれる。1, 3-ブタジエンのベンゼン溶液には、導管23から適当量の水が供給される。混合機4において1, 3-ブタジエンのベンゼン溶液と水とは均一に混合された後、導管24を経てシス-1, 4重合反応槽5に供給される。また、前記シス-1, 4重合反応槽5には、導管25からハロゲン含有の有機アルミニウム化合物が、導管26からシクロオクタジエンのような分子量調節剤が、導管27からジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネートのようなゲル防止剤が、導管28からコバルト化合物がそれぞれ供

12

給される。シス-1, 4重合反応槽5では、溶液を攪拌混合してシス-1, 4ポリブタジエンを生成させる。

シス-1, 4重合反応槽5で得られた重合反応混合液は、導管29を経て1, 2重合反応槽6に供給される。また、前記1, 2重合反応槽6には、導管30からコバルト化合物が、導管31から一般式 $AlR_3$ で表わされる有機アルミニウム化合物が、導管32から二硫化炭素がそれぞれ供給される(図面には示してないが、一般式 $AlR_3$ で表わされる有機アルミニウム化合物およびあるいは二硫化炭素は導管29中に供給してもよい)。これらコバルト化合物と一般式 $AlR_3$ で表わされる有機アルミニウム化合物と二硫化炭素とから得られる1, 2重合触媒の存在下に、混合物を攪拌して1, 3-ブタジエンを重合し、沸騰n-ヘキサン不溶分5~30重量%と沸騰n-ヘキサン可溶分95~70重量%とからなる最終補給ポリブタジエンゴムを生成させる。1, 2重合反応槽6中で1, 3-ブタジエンを重合するさいに、不活性有機溶媒に不溶なポリマーが析出してき、かつ重合反応混合物が高粘度となるため、1, 2重合反応槽としては掻取り部材を備えた攪拌機付きの重合反応槽が好適に使用される。

1, 2重合反応槽6で得られた重合反応混合物は、導管39を経て重合停止槽40に供給される。一方、前記の重合反応混合物には重合停止槽40において導管34から重合停止剤を供給して1, 3-ブタジエンの重合を停止する。重合を停止された混合物は導管35を経て補強ポリブタジエンゴム分離装置7に供給され、重合反応混合物から、固形分である補強ポリブタジエンゴム8と、未反応の1, 3-ブタジエン、不活性有機溶媒および二硫化炭素を含有する液体の混合物とが分離される。

補強ポリブタジエンゴム分離装置7によつて固形分である補強ポリブタジエンゴム8を分離した残部の前記の液体の混合物は、導管36を経て二硫化炭素の吸着分離処理あるいは二硫化炭素付加物分離処理の処理器9に供給される。前記の処理器9によつて、前記の液体の混合物から、二硫化炭素10が分離除去される。

二硫化炭素の吸着分離処理あるいは二硫化炭素付加物分離処理などの処理器9によつて二硫化炭

素を除去された1, 3-ブタジエンおよび不活性有機溶媒を含有する液体の混合物は、導管37を経て蒸留装置11(1つの蒸留塔でもよく、2つの蒸留塔でもよい)に供給される。蒸留装置11によつて、二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とが分離され、これらは導管38を経て、精製された回収溶剤タンク2に供給される。また、蒸留装置11から高沸点物12が分離除去される。

この発明の方法によると、最終ゴム製品にしたときに優れた物性を示す補強ポリブタジエンゴムを連続的に製造することができる。

次に実施例を示す。実施例の記載において、補強ポリブタジエンゴムの沸騰n-ヘキサン不溶分は、2gの補強ポリブタジエンゴムを200mlのn-ヘキサンに室温で大部分を溶解させた後、不溶分を4時間ソクスレー抽出器によつて抽出し、抽出残部を真空乾燥し、その重量を精秤して求めたものである。また、沸騰n-ヘキサン可溶分は、上記のようにして得られたn-ヘキサン溶解分およびソクスレー抽出器による抽出分からn-ヘキサンを蒸発除去した後、真空乾燥し、その重量を精秤して求めたものである。また、補強ポリブタジエンゴムのn-ヘキサン可溶分およびシス-1, 4重合後のポリブタジエンのシス-1, 4構造含有率は赤外吸収スペクトル(IR)により測定し、n-ヘキサン不溶分の1, 2-構造含有率は核磁気共鳴スペクトル(NMR)により測定し、n-ヘキサン不溶分の融点は自記差動熱量計(DSC)による吸熱曲線のピーク温度により決定した。

また、補給ポリブタジエンゴムのn-ヘキサン可溶分およびシス-1, 4重合後のポリブタジエンの極限粘度 $[\eta]$ については30°C、トルエン中で測定した値であり、補強ポリブタジエンゴムのn-ヘキサン不溶分の還元粘度 $\eta_{sp}/C$ については、135°C、テトラリン中で測定した値である。

また、溶液中の二硫化炭素の含有量は、炎光度検出器を持つガスクロマトグラフィーを使用し、充填剤としてクロモソルブ102を用いて測定し、算出した。

#### 実施例

1, 3-ブタジエンを23.7重量%含有する1, 3-ブタジエンのベンゼン溶液から脱水塔により

水分を除き、得られた溶液に水を40mg(2.2ミリモル)/ℓの割合で添加後、攪拌翼付の混合槽で混合し溶解させた。この溶液を、-3°Cに冷却後、内容積20ℓのリボン型攪拌翼付のステンレス製オートクレーブで外筒に温度調節用のジャケットを備え、-10°CのCaCl<sub>2</sub>水溶液を該ジャケットに循環させたシス-1, 4重合槽に毎時50ℓの割合で供給し、ジエチルアルミニウムモノクロライドを毎時25.3g、1, 5-シクロオクタジエンを毎時60.0g、TPL(ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート)を毎時7.0g、コバルトオクトエートを毎時260mg供給し、重合温度40°C、平均滞留時間24分間にて攪拌混合下に1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合した。このシス-1, 4重合による1時間当りのポリブタジエン生成量は3.22kgであり、このポリブタジエンは、シス-1, 4構造含有率が96%以上であり、 $[\eta]$ が1.8であり、200メツシュの金網を用いた測定したゲル分が0.02%であつた。

シス-1, 4重合槽で得られた重合反応混合液を、シス-1, 4重合槽と同じ型の重合槽(1, 2重合槽)に毎時50ℓの割合で連続的に供給し、トリエチルアルミニウムを毎時27.3g、コバルトオクトエートを毎時842mg、二硫化炭素を毎時840mg供給し、重合温度40°C、平均滞留時間24分間にて1, 2重合した。得られた重合反応混合物を攪拌翼付混合槽に連続的に供給し、これに少量のトリス(ノニルフェニル)ホスファイトついで水を混入して重合を停止した。この混合物を、攪拌翼付の溶剤蒸発槽(スチームストリッパー)に毎時120ℓで供給し、熱水および4kg/cm<sup>2</sup>Gの飽和水蒸気を供給し、混合物を熱水中に分散させ、溶剤を蒸発させた。

蒸発槽からスラリーを抜き出し、水と分散ポリブタジエンの屑(クラム)とを分離した後、クラムを常温で真空乾燥して補強ポリブタジエンゴムを得た。

14時間連続的に重合して、重合時間1時間当たり平均3.62kgの補強ポリブタジエンゴムが得られた。この補強ポリブタジエンゴムは、沸騰n-ヘキサン不溶分が11.1%であり、沸騰n-ヘキサン不溶分は融点が205°Cであり、 $\eta_{sp}/C$ が2.1(dl/g)であり、1, 2-構造含有率が93.1%であり、沸騰n-ヘキサン可溶分はシス-1, 4構造

15

含有率が96.9%であり、 $[\eta]$ が1.8であつた。

重合反応終了後、1, 3-ブタジエンのベンゼン溶液を毎時50ℓの割合で30分間流した後、重合槽内の攪拌翼および内壁に付着しているポリマーをかき落とし、真空乾燥して付着ポリマーを得た。付着ポリマー量は、シス-1, 4重合槽では18g（うちゲル分が3g）であり、1, 2重合槽では99gであつた。

一方、蒸発槽から蒸発した溶剤は冷却凝縮して水相と溶剤相とに分離後、得られた溶剤（回収溶剤という）から、以下のようにして1, 3-ブタジエンとベンゼンとを回収した。

1, 3-ブタジエンを16.1重量%、二硫化炭素を12.5mg/ℓの割合でそれぞれ含有する回収溶剤300ℓを、塩基性陰イオン交換樹脂（ダイヤイオンWA-20）を充填した充填塔（充填高さ70cm、充填塔内径10cm）について強塩基性の陰イオン交換樹脂（ダイヤイオンPA-316）を充填した充填塔（充填高さ30cm、充填塔内径10cm）に15~20℃で毎時50ℓの割合で流通させて二硫化炭素を除去した後、蒸留によつて高沸点物を除き、重合溶剤とし、重合溶剤を再使用した。陰イオン交換樹脂の再生は、通常のHCl洗浄およびNaOH洗浄により行なつた。前記処理により、回収溶剤中の二硫化炭素は98%以上が除去され、二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンとベンゼンとが回収された。

一方、1, 3-ブタジエンを16.1重量%、二硫

16

化炭素を12.5mg/ℓの割合でそれぞれ含有する回収溶剤300ℓに、ヘキサンメチレンジアミン65gを加え、室温（約20℃）で50分間溶液を攪拌混合した。その後水酸化ナトリウムの1%水溶液90ℓを加えて強く攪拌混合した後、静置し、水相を分離除去した。溶剤部に90ℓの水を加えて攪拌混合後、静置し、水相を分離除去する操作を2回行なつて水洗浄した。溶剤部から蒸留によつて高沸点物を除き、重合溶剤として再使用した。

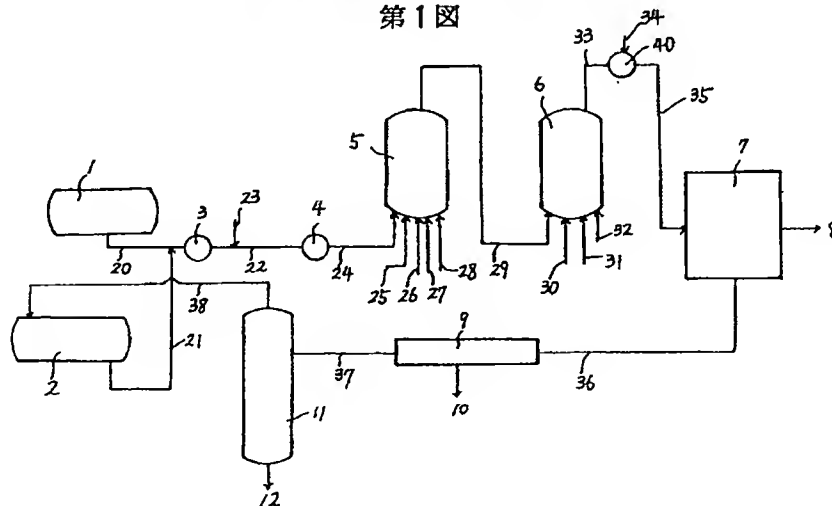
前記処理により、回収溶剤中の二硫化炭素は95%以上が除去され、二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンとベンゼンとが回収された。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、この発明の方法を実施するさいに不活性有機溶媒としてベンゼンのような1, 3-ブタジエンの沸点よりも高い沸点を有する不活性有機溶媒を用いた一態様を示すフローシートの概略図である。

1；プレッシュ1, 3-ブタジエンタンク、2；精製された回収溶剤タンク、3, 4；混合機、5；シス-1, 4重合反応槽、6；1, 2重合反応槽、7；補強ポリブタジエンゴム分離装置、8；補強ポリブタジエンゴム、9；二硫化炭素の吸着分離処理あるいは二硫化炭素付加物分離処理の処理器、10；二硫化炭素、11；蒸留装置、12；高沸点物、20~38；導管、40；重合停止槽。

第1図



⑫ 特 許 公 報 (B 2) 平4-48815

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 08 L 9/00

識別記号 庁内整理番号  
LBD 8016-4J

⑭ 公告 平成4年(1992)8月7日

発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 ポリブタジエンゴム組成物

審 判 平2-17343

⑯ 特 願 昭59-197086

⑰ 公 開 昭61-73707

⑱ 出 願 昭59(1984)9月19日

⑲ 昭61(1986)4月15日

⑳ 発 明 者 小 田 泰 史 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉  
石油化学工場内

㉑ 発 明 者 石 口 康 治 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉  
石油化学工場内

㉒ 発 明 者 岡 本 尚 美 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉  
石油化学工場内

㉓ 出 願 人 宇 部 興 産 株 式 有 限 公 司 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

㉔ 代 理 人 弁 理 士 柳 川 泰 男

審判の合議体 審判長 堀 泰 雄 審判官 近 藤 兼 敏 審判官 仁 木 由 美 子

㉕ 参 考 文 献 特 開 昭51-52449 (JP, A) 特 開 昭58-129014 (JP, A)  
特 公 昭40-3531 (JP, B 1)

1

2

㉖ 特許請求の範囲

1 還元比粘度(130℃における濃度0.2g/100  
α・テトラリン溶液)が0.5〜4であるシンジオ  
タクチック-1, 2-ポリブタジエンを主成分と  
する沸騰n-ヘキサン不溶分1〜15重量%と、高  
シス-1, 4-ポリブタジエンを主成分とするポ  
リスチレン換算重量平均分子量が30万〜80万の沸  
騰n-ヘキサン可溶分85〜99重量%とからなり、  
かつ該沸騰n-ヘキサン可溶分中にポリスチレン  
換算重量分子量5万以下の成分が9〜30重量%含  
まれていることを特徴とするポリブタジエンゴム  
組成物。

発明の詳細な説明

〔発明の分野〕

本発明は、新規なポリブタジエンゴム組成物に  
関するものである。

〔発明の背景〕

近年、高速道路の発達および内燃機関などの発  
達に伴ない自動車の高速走行が日常的に行なわれ  
るようになってきている。このような自動車の高速化  
が進むに従って、それに対応すべくタイヤにも

種々の改良がなされている。特に、最近高速の自  
動車のタイヤとしてラジアルタイヤの普及がめ  
ざましい。そして、このようなタイヤを形成する  
ゴム素材として高シス-1, 4-ポリブタジエン  
ゴムなどのポリブタジエンゴムを用いることが一  
般的となつてきている。

一般にタイヤは、大別するとタイヤの地面に接  
する部分(トレッド)、タイヤの本体内部を形成  
する部分(カーカス)、タイヤの横壁(サイドウ  
オール)、タイヤをリムに係合する耳部およびこ  
の耳部に埋設されたビードなどより構成されてい  
る。通常、上記のようなタイヤの各部分はその機  
能に適合した素材が厳選され使用されている。そ  
して、タイヤの高速性能を向上させるためにトレ  
ッドおよびビードは、高い弾性率の素材が使用さ  
れ、またサイドウォールには走行中のタイヤの変  
形を集中する為に低い弾性率のゴム素材が使用さ  
れている。特に乗用車用タイヤの場合には、サイ  
ドウォールに用いるゴム素材は、通常のタイヤに  
使用する素材よりもさらに低弾性率のものを使用  
することが好ましいとされている。さらにサイド

ウォール用のゴム素材は、過酷な条件下で使用されることから、亀裂などの損傷に対する優れた抵抗性（耐屈曲亀裂成長性として表示される）が必要とされている。一方タイヤの生産性を向上させる必要から、使用するゴム素材は優れた押し出し加工性（特に、ダイスウェル比が問題となることが多い）を有していることもまた必要となる。

〔従来技術およびその問題点〕

タイヤのサイドウォール用のポリブタジエン素材としては、一般に高ススー1、4-ポリブタジエンゴムが使用されている。

通常、高ススー1、4-ポリブタジエンゴムをサイドウォールとして使用するタイヤは、ゴムにカーボンブラック、老化防止剤、加硫促進剤および硫黄などを加えてポリブタジエンゴム配合物とし、この配合物を押し出し工程にかけた後、成形し、加熱加硫することにより製造される。

高ススー1、4-ポリブタジエンゴムは、基本的には、ゴム自体、配合物および加硫物共にタイヤのサイドウォール用の素材として優れた物性を示す。特に上記のような工程をへて加硫された加硫物の弾性率はサイドウォールとして好ましい値を示すものであるが、加硫物の屈曲亀裂成長性能が悪いとの問題がある。またさらに、高ススー1、4-ポリブタジエンゴムは、加硫前の配合物のダイスウェル比が高すぎて押し出し加工性が劣るとの問題もあつた。

このような実情から、従来の高ススー1、4-ポリブタジエンゴムの優れた物性を維持しつつ、ラジアルタイヤなどの高速性能を要求されるタイヤのサイドウォールに適応することができるようにポリブタジエンゴムの物性を改良することがこの業界の懸案事項となつていた。

これまでに、高ススー1、4-ポリブタジエンゴムの改良として、一部にシンジオタクチックー1、2-ポリブタジエン構造を有する1、4-ポリブタジエンゴムが提案されている（特公昭49-17666号公報）。このポリブタジエンゴムは、従来の高ススー1、4-ポリブタジエンゴムに比較すると、加硫物の耐屈曲亀裂性能は格段に上昇し、更に配合物のダイスウェル比は減少して押し出し加工性も良好となるが、半面、加硫物の弾性率が高くなる傾向があり、特に上述のラジアルタイヤのような高い高速性能が要求されるタイヤのサイ

ドウォール用のゴム素材としては問題がある。

ポリブタジエンゴムの弾性率を低下させる方法としては、たとえば、ポリブタジエンゴムに配合するカーボンブラックの配合率を低くする方法が知られている。ポリブタジエンゴムに配合するカーボンブラックの配合率を、加硫物の弾性率がタイヤのサイドウォールに適する程度になるように低下させると、今度はポリブタジエンゴム配合物（未加硫の状態）のダイスウェル比が極度に大きくなり、押し出し加工工程でエッジ切れなどが発生することがあり、所望の形状のものを押し出すことが困難になるとの問題が発生する。またさらに、肉薄のものを押し出すことは特に困難になる傾向がある。このように押し出し加工工程で得られる物の形状が制限されると、タイヤの成形が制約を受けることがあり、また、肉薄のものを押し出すことが困難であることから、タイヤの軽量化の点でも制約を受けることがある。さらに最近では上述したように押し出されるゴム配合物のダイスウェル比を特定の範囲にすることが生産性を向上させるための必須要素となつていますが、上述したように押し出し速度が高速になるほどエッジ切れが多発する傾向があるために、生産性が問題になる。

このようにカーボンブラックの配合率を低下させることによりポリブタジエンゴムの加硫物の弾性率を低下させた場合には、必然的に配合物のダイスウェル比が大きくなるとの問題が発生するためこの方法の利用には限界がある。

また、高ススー1、4-ポリブタジエンゴムの他の改良策として、高ススー1、4-ポリブタジエンに低分子量のポリブタジエンを混合して加硫物の耐屈曲亀裂成長性能を向上させ、さらに配合物のダイスウェル比を低下させて押し出し加工性を向上させる方法も提案されている。しかしながら、この方法により得られるポリブタジエンゴムは、その加硫物の弾性率が低くなりすぎるためサイドウォール用のゴム素材としては適当ということとはできない。さらに、この方法により得られるポリブタジエンゴムは、動的粘性率が低くなり、貯蔵中に室温付近の温度で流動（すなわち、コールドフロー）を起す傾向があり好ましくない。

このように、従来技術によつて高ススー1、4-ポリブタジエンゴムをタイヤのサイドウォール



用の素材として使用する場合には、その配合物、加硫物について要求される諸物性を完全に満足し、かつラジアルタイヤの高速耐久性などの高速性能を具備したタイヤのサイドウォールを得ることは実質的にできなかった。

#### 【発明の目的】

本発明の目的は、ポリブタジエンゴム組成物の優れた物性を犠牲にすることなく加硫物が特にタイヤのサイドウォールとして好適な物性を示すポリブタジエンゴムを提供することにある。

#### 【発明の要旨】

本発明は、還元比粘度（130℃における濃度0.2 g/100cc・テトラリン溶液）が0.5～4の沸騰n-ヘキサン不溶分1～15重量%とポリスチレン換算重量平均分子量が30万～80万の沸騰n-ヘキサン可溶分85～99重量%とからなり、かつ該沸騰n-ヘキサン可溶分中にポリスチレン換算分子量5万以下の成分が9～30重量%含まれていることを特徴とする高シスー1、4-ポリブタジエンを主成分とするポリブタジエンゴムを提供する。

#### 【発明の効果】

本発明のポリブタジエンゴム組成物は、高シスー1、4-ポリブタジエンの優れた特性を保持しつつも配合物のダイスウェル比（スウェル比）が小さく、その加硫物がタイヤのサイドウォールとして好適な弾性率を示し、更に加硫物の耐屈曲亀裂成長性能が非常に良好な値を示す。したがって、本発明のポリブタジエンゴム組成物をサイドウォールの素材として使用したタイヤは、優れた高速耐久性を示す。また、この配合物のダイスウェル比が低いことから、優れた押し出し加工性を示し、タイヤ製造の作業性が向上する。

#### 【発明の詳細な記述】

本発明は、基本的には高シスー1、4-ポリブタジエンを主成分とし、さらにシンジオタクチック1、2-ポリブタジエン（あるいはシンジオタクチック1、2-ポリブタジエン構造を主要単位として有するポリブタジエン）を含む組成からなる。ただし、本発明のポリブタジエンゴム組成物中の高シスー1、4-ポリブタジエンには一定量の低分子量のポリブタジエンが含まれる。

このポリブタジエンゴム組成物は、たとえば種々の配合物を加えたポリブタジエンゴム配合物のダイスウェル比が押し出し加工に好適な範囲

（通常、1.2～1.7）であるので加工性が良好であり、加硫物の弾性率を特にタイヤのサイドウォールに好適な範囲（たとえば、100%の引張弾性率：一般には、15～25kg/cm<sup>2</sup>）であり、また、加硫物の耐屈曲亀裂成長性能（指数）が高く（一般には、400以上）であるにもかかわらず、ポリブタジエン自体の動的粘性率およびムーニ粘度、配合物のムーニ粘度および加硫物の硬さなどのポリブタジエンゴムの他の優れた物性が悪影響を受けることがない。

なお、シンジオタクチック1、2-ポリブタジエン構造を含む高シスー1、4-ポリブタジエンゴムを製造する方法は特公昭49-17666号公報に開示されている。しかしながら、この方法をそのまま利用して得られるポリブタジエンゴムは、低分子量の高シスー1、4-ポリブタジエンゴムの含有率が低いので、このポリブタジエンゴムを用いて加硫して製造されるサイドウォールの弾性率は通常高い値を示し、タイヤの高速耐久性が充分であるとは言いがたい。このポリブタジエンゴムに関しては、その物性などを後述する比較例2で詳述する。

シンジオタクチック1、2-ポリブタジエン自体、およびシンジオタクチック1、2-ポリブタジエン構造を分子中に比較的高率で含有するポリブタジエンは、実質的に沸騰n-ヘキサン不溶分として確認することができる。

そして、本発明のポリブタジエンゴム組成物は、この沸騰n-ヘキサン不溶分を1～15重量%含むことが必要であり、特に3～12重量%含むことが好ましい。

この不溶分の量が1重量%より少ないと、このポリブタジエンゴム組成物に配合剤を加えて得られる配合物のダイスウェル比が、押し出し加工に適する程度に低くならない。また、この加硫物の弾性率が低くなりすぎ耐屈曲亀裂成長性が悪くなる。一方、15重量%より多いとダイスウェル比は小さくなり配合物の押し出し加工性は良好となるが、加硫物の弾性率が過度に大きくなるために、たとえばサイドウォール用のゴム素材としては好ましくない。

さらに本発明のポリブタジエンゴム組成物は、上記の沸騰n-ヘキサン不溶分の還元比粘度が0.5～4の範囲にあることが必要であり、特に0.8

〜3.の範囲にあることが好ましい。

本発明における還元比粘度とは、沸騰n-ヘキサン不溶分0.2gを100ccのテトラリンに溶解して、130℃の温度にてウペローデ粘度計を使用して測定した値である。

この還元比粘度（還元粘度または換算粘度）は、沸騰n-ヘキサン不溶分の分子量の範囲を示唆するものである。

この不溶分の還元比粘度が0.5より低いとポリブタジエンゴム配合物のダイスウェル比が押し出し加工に適する程度に小さくならない。また、還元比粘度が4.0より高いとシンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンが凝集塊になり分散不良となり易く、従つて、ダイスウェル比が充分に小さくならず、また弾性率も低すぎ好ましくない。

本発明のポリブタジエンゴム組成物中に含まれる高シスー1, 4-ポリブタジエンは実質的に沸騰n-ヘキサン可溶分として確認することができる。本発明のポリブタジエンゴム組成物に含まれる沸騰n-ヘキサン可溶分は、実質的に本発明にポリブタジエンゴム組成物から沸騰n-ヘキサン不溶分を減じた値である。

本発明において沸騰n-ヘキサン可溶分は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)で測定されるポリスチレン換算重量平均分子量が30万〜80万の範囲にあることが必要である。従つて、沸騰n-ヘキサン可溶分にはば相応する高シスー1, 4-ポリブタジエンはポリスチレン換算重量分子量が30万〜80万の範囲のものとなる。

沸騰n-ヘキサン可溶分のポリスチレン換算重量平均分子量が30万より小さいと、加硫物の弾性率が低すぎたり、あるいは引張強度などの物性が悪化する。また、80万より大きいと配合物のダイスウェル比が充分に小さくならないため加工性が不良となる。

なお、本発明のポリブタジエンゴムの分子量および重量平均分子量は、後述するゲルパーミエーションクロマトグラフィを用いて分子量既知の標準ポリスチレンを測定して検量線を作成し、ポリブタジエンゴムの測定値を検量線に対応させ換算したポリスチレン換算分子量である。また、次に記載するポリスチレン換算分子量も上記と同様の方法により換算した値である。

本発明のポリブタジエンゴム組成物の沸騰n-

ヘキサン可溶分は、ポリスチレン換算分子量5万以下の低分子成分を9〜30重量%を含むことが必要であり、特に15〜25重量%含むことが好ましい。

5 本発明のポリブタジエンゴム組成物の沸騰n-ヘキサン可溶分が、ポリスチレン換算での分子量5万以下、一般には5千〜5万の範囲の低分子量のポリブタジエンを上記の範囲で含むことにより、ポリブタジエンゴムの弾性率がサイドウォールとして好適な範囲の値となり、かつポリブタジエンゴム組成物配合物のダイスウェル比を押し出し加工に適した範囲に保持することができるのである。従つて、この分子量5万以下の可溶分の量が9重量%より少ないと、配合物のダイスウェル比が加工に適した範囲にまで低下しないため押し出し加工性が劣り、更に、加硫物の弾性率が高すぎて高速性能を要求されるラジアルタイヤなどのサイドウォール用の素材としては好ましくない。一方、30重量%より多いと、配合物のダイスウェル比は低下するが、加硫物の弾性率が低くなりすぎて実用性がない。さらにポリブタジエンゴムがコールドフローを起す傾向がある。

本発明のポリブタジエンゴム組成物を製造する方法に特に制限はない。製造方法の例としては、高シスー1, 4-ポリブタジエンを高収率で生成させる重合触媒、シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンを生成させる重合触媒、および分子量調節剤を適宜選択して、特性の異つたポリマーを個別に調製してブレンドして製造する方法を挙げることができる。あるいは、上記触媒および分子量調節剤を重合反応系に添加して連続的に製造し、これに必要な量の低分子量のポリブタジエンを配合する方法などを挙げることができる。

高シスー1, 4-ポリブタジエンを生成する触媒（以下単に「1, 4重合触媒」と記載することもある）は、公知のものを適宜使用することができる。このような触媒の例としては、チーグラ-ナツタ触媒（例、ジエチルアルミニウムクロライド・コバル系、トリエチルアルミニウム・三フッ化ホウ素・ニッケル系、トリエチルアルミニウム・四ヨウ化チタン系など）およびランタン系希土類元素系の触媒（例、トリエチルアルミニウム・有機酸ネオジム・ルイス酸系など）などを挙げることができる。

シンジオタクチックー 1, 2-ポリブタジエンを生成する重合触媒（以下、単に「シンジオ触媒」と記載することもある）もまた公知のものを使用することができる。この触媒の例としては、可溶性コバルト（例、コバルトオクテート、コバルトナフテネート、コバルトベンゾエートなど）有機アルミニウム化合物（例、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウムなど）および二硫化炭素よりなる触媒などを挙げることができる。なお、このシンジオ触媒は、上記のもの以外にも特公昭47-19892号公報および特公昭47-19893号公報に記載されているもの等を使用することができる。

また、低分子量のポリブタジエンは、分子量調節剤と、たとえば 1, 4 重合触媒のような触媒とを組合せて使用して生成させることができる。

使用する分子量調節剤に特に制限はない。分子量調節剤の例としては、1, 5-シクロオクタジエン、アレンなどの非共役ジエン類または $\alpha$ -オレフィン類などを挙げることができ、これらを単独であるいは混合して使用することができる。

なお、本発明のポリブタジエンゴム組成物に含まれる高シスー 1, 4-ポリブタジエン、シンジオタクチックー 1, 2-ポリブタジエンおよび低分子量のポリブタジエン（高シスー 1, 4-ポリブタジエン）の製造の際の反応温度、反応溶媒などの反応条件などは公知の方法に従って適宜設定することができる。

本発明のポリブタジエンゴム組成物を製造する具体的な方法の例としては、

I 1, 4-重合触媒を使用して比較的高い分子量の高シスー 1, 4-ポリブタジエンを製造し、次いでこの反応系にシンジオ触媒を投入してシンジオタクチックー 1, 2-ポリブタジエンを連続的に製造し、このポリブタジエンと、予め調製した低分子量成分を含む高シスー 1, 4-ポリブタジエンを溶液ブレンドあるいはドライブレンドする方法、

II 1, 4 重合触媒を使用して比較的高い分子量の高シスー 1, 4-ポリブタジエンを製造し、次いでこの反応系にシンジオ触媒を投入してシンジオタクチックー 1, 2-ポリブタジエンを連続的に製造し、このポリブタジエンと予め調

製した低分子量のポリブタジエンとを溶液ブレンドあるいはドライブレンドする方法、

III 低分子量のポリブタジエンを製造し、次いでこの反応溶液にシンジオ触媒を投入してシンジオタクチックー 1, 2-ポリブタジエン構造をも製造して、予め調製した高シスー 1, 4-ポリブタジエンを溶液ブレンドあるいはドライブレンドする方法、

IV 低分子量のポリブタジエン、シンジオタクチックー 1, 2-ポリブタジエンおよび高シスー 1, 4-ポリブタジエンをそれぞれ個別に製造して反応溶液と共にブレンドする方法、

V 重合触媒を選択して重合を行なうかセメントブレンドすることによりシンジオタクチックー 1, 2-ポリブタジエンと一部の高シスー 1, 4-ポリブタジエンとを混合状態にして、高シスー 1, 4-ポリブタジエンの残部をドライブレンドする方法、および

VI 分子量調節剤の量を調整しながら 1, 4 重合触媒を用いて低分子量のポリブタジエンを含む高シスー 1, 4-ポリブタジエンを連続的に製造し、次いでこの重合反応系にシンジオ触媒を投入して特定量のシンジオタクチックー 1, 2-ポリブタジエンを製造し、予め調製した低分子量のポリブタジエンを所定量となるまで添加してブレンドする方法などを挙げることができる。

このようにして調製されるポリブタジエンゴムには、通常使用されている添加剤（例、老化防止剤など）を含有することができる。

タイヤの製造においては、このようにして製造されたポリブタジエンゴムは、通常、カーボンブラック、プロセスオイル、滑剤、老化防止剤、加硫促進剤および加硫剤など通常の配合剤が加えられてポリブタジエンゴム配合物となる。そして、このようにして調製された配合物は、常法に従って押し出し加工され、更に成形された後、加熱加硫される。

なお、本発明のポリブタジエンゴム組成物は、タイヤのサイドウォールのみならず他のものに使用することもできることは勿論である。

次に本発明の実施例および比較例を示す。

なお、本発明のポリブタジエンゴム組成物および比較例のポリブタジエンゴム組成物についての

各種測定は、次のようにして行なった。

#### 分子量の測定

GPC(ゲルパーエミツションクロマトグラフィ)を利用し、予め標準ポリスチレン(東洋曹達機製)を用いて作成した検量線から算出したポリスチレン換算値を分子量とした。

また、ポリスチレン換算重量平均分子量は上記のようにして得た換算値より算出した。

装置: HLC-802A型(東洋曹達機製)

カラム: GMH6000、二本直列

検出器: 屈折計

溶離液: テトラヒドロフラン

流量: 1.0ml/分

測定温度: カラム槽40℃、検出器40℃

サンプル濃度: 0.0025g/100ml

サンプル注入量: 0.5ml

#### 固有粘度

試料をトルエンに溶解してキャノンフエンスケ粘度計を用いて30℃にて測定した。

#### マイクロ構造

試料を赤外線吸収スペクトル法(モレロ法)により測定して決定した。

#### 還元比粘度

沸騰n-ヘキサン不溶分0.2gを100ccのテトラリンに溶解して、130℃の温度にてウベローデ粘度計を使用して測定した。

#### 動的粘性率

コンプレート型レオメータ(岩本製作所製)を用いて温度100℃、角周波数 $5 \times 10^{-3}$ ラジアン/秒にて測定した。この値はポリブタジエンゴム配合物のコールドフロー性を示唆するものである。動的粘性率が小さいほどコールドフローし易いことを示す。

#### ムーニ粘度

JIS-K-6300に規定されている測定法に従って測定した。

#### ダイスウェル比

ポリブタジエンゴム配合物のダイスウェル比は、キャピラリーレオメータ(インテスコ社製)を用いて温度100℃、 $d/L/D = 2\text{mm}/1\text{mm}$ 、剪断速度 $60\text{sec}^{-1}$ にて測定した。

#### 引張弾性率および硬さ

加硫物の引張弾性率および硬さは、JIS-K-6301に規定されている規定法に従って測定した。

#### 耐屈曲亀裂成長(指数)

加硫物の耐屈曲亀裂成長(指数)は、2mmの亀裂が15mmに成長する程度をJIS-K-6301に規定されている測定法に従って測定した。

また、本発明の実施例および比較例で使用したポリマーA乃至Hは、以下に記載する方法で製造した。これらのうちポリマーA~Dは、沸騰n-ヘキサン不溶分(実質的にシンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンに相当する)を含む高シスー1, 4-ポリブタジエンである。ポリマーE~Hは、ほぼ沸騰n-ヘキサン可溶分(実質的に高シスー1, 4-ポリブタジエンに相当する)のみからなるものであるが、この内ポリマーHは低分子の高シスー1, 4-ポリブタジエンを比較的多量含むものである。

#### ポリマーA

空気を窒素ガスで置換した容量2ℓのオートクレーブに脱水ベンゼン608gに1, 3-ブタジエン192gを溶解した溶液を入れ、さらに水2.2ミリモルを加えて30分間攪拌を行なった。この混合溶液の液温を40℃に調節して、この溶液にジエチルラジアルタイクロライド4.2ミリモル、コバルトオクトエート0.015ミリモルおよび1, 5-シクロオクタジエン11ミリモルを加えて25分間攪拌を行ないブタジエンのシスー1, 4重合を実施した。この段階でのポリマーの固有粘度 $[\eta]$ は1.8であつた。

シスー1, 4重合終了後、直ちに重合反応液にトリエチルアルミニウム4.4ミリモル、二硫化炭素0.2ミリモルおよびコバルトオクトエート0.049ミリモルを加えて、この重合反応液の液温を40℃に調節して25分間攪拌を行ない、シンジオタクチック-1, 2重合を実施した。

反応の停止は、2, 4-ジターシャルブチル- $\beta$ -クレゾール0.5gを5mlのメタノール・ベンゼン混合液(50:50)に溶かした溶液を加えて行なった。

ポリマーを常法に従って反応溶液から分離し、以下に記載する事項について測定を行なった。

得られたポリマーのムーニ粘度は、50(ML<sub>1+4</sub>, 100℃、以下同様)沸騰n-ヘキサン不溶分は12%であつた。残りの沸騰n-ヘキサン可溶分の固有粘度 $[\eta]$ は、1.8であり、シスー1, 4構造は96.9%であつた。

## ポリマーB

シス-1, 4重合の際の1, 5-ジシクロオクタジエンの量を9ミリモルとした以外はポリマーAの場合と同様に操作してポリマーBを製造した。

このポリマーBのムーニ粘度は、62、沸騰n-ヘキサン不溶分は12.1%であった。残りの沸騰n-ヘキサン可溶分の固有粘度 $[\eta]$ は、2.0であり、シス1, 4構造は97.1%であった。

## ポリマーC

シス1, 4重合の際の1, 5-シクロオクタジエンの量を9ミリモルとし、シンジオー1, 2重合の際のコバルトオクトエートの量を0.23ミリモルとした以外はポリマーAの場合と同様に操作してポリマーCを製造した。

このポリマーCのムーニ粘度は、51、沸騰n-ヘキサン不溶分は6.0%であった。残りの沸騰n-ヘキサン可溶分の固有粘度 $[\eta]$ は、2.0であり、シス1, 4構造は96.8%であった。

## ポリマーD

シス1, 4重合の際の1, 5-シクロオクタジエンの量を9ミリモルとし、シンジオー1, 2重合の際のコバルトオクトエートの量を0.11ミリモルとした以外はポリマーAの場合と同様に操作してポリマーDを製造した。

このポリマーDのムーニ粘度は、80、沸騰n-ヘキサン不溶分は24.0%であった。残りの沸騰n-ヘキサン可溶分の固有粘度 $[\eta]$ は、2.0であり、シス-1, 4構造は96.9%であった。

## ポリマーE

内部の空気を窒素ガスで置換した容量2ℓのオートクレープに、脱水ベンゼン608gに1, 3-ブタジエン192gを溶解した溶液を入れ、さらに水2.2ミリモルを加えて30分間攪拌を行なった。次いでこの混合溶液の液温を40°Cに調節して、この溶液にジエチルアルミニウムクロライド4.2ミリモル、コバルトオクトエート0.015ミリモルおよび1, 5-シクロオクタジエン7ミリモルを加えて25分間攪拌を行ない、ブタジエンのシス-1, 4重合を実施した。

反応の停止は、2, 5-ジターシヤルブチル-p-クレゾール0.5gを5mlのメタノール・ベンゼン混合液(50:50)に溶かした溶液を加えて行なった。

ポリマーを常法に従って反応溶液から分離し、以下に記載する事項について測定を行なった。

得られたポリマーEのムーニ粘度は、83であった。またポリマーEは実質的に全て沸騰n-ヘキサンに溶解し、その固有粘度 $[\eta]$ は、3.1であった。このポリマーEはシス-1, 4構造が97.1%であった。

## ポリマーF

シス1, 4-重合の際の1, 5-シクロオクタジエンの量を7.5ミリモルとした以外はポリマーEの場合と同様に操作してポリマーFを製造した。

このポリマーFのムーニ粘度は、72であった。またポリマーFは実質的に全て沸騰n-ヘキサンに溶解し、その固有粘度 $[\eta]$ は、2.8であった。ポリマーFのシス-1, 4構造は97.0%であった。

## ポリマーG

シス-1, 4重合の際の1, 5-シクロオクタジエンの量を9ミリモルとした以外はポリマーEの場合と同様に操作してポリマーGを製造した。

このポリマーGのムーニ粘度は、40であった。また、ポリマーGは実質的にすべて沸騰n-ヘキサンに溶解し、その固有粘度 $[\eta]$ は、2.0であった。ポリマーGのシス-1, 4-構造は96.9%であった。

## ポリマーH

シス-1, 4重合の際の1, 5-シクロオクタジエンの量を80ミリモルとした以外はポリマーEの場合と同様に操作してポリマーHを製造した。

このポリマーHは、液状であった。またポリマーHは実質的に全て沸騰n-ヘキサンに溶解し、その固有粘度 $[\eta]$ は、0.45であった。ポリマーHのシス-1, 4構造は94.8%であった。

このようにして製造したポリマーを以下に示す実施例および比較例に示す割合でブレンドし、溶剤を除去した後、乾燥してポリブタジエンゴムを調製した。このポリブタジエンゴムに以下に示す配合表に従って配合を行ないポリブタジエンゴム配合物を調製し、このポリブタジエンゴム配合物を150°Cの加熱温度で45分間加熱プレスを行ない加硫物を得た。

## 配合表

配合物	配合比(重量部)
-----	----------

15

ポリブタジエンゴム	100
FEFカーボン	45
アロマテックオイル	10
亜鉛華一号	3
ステアリン酸	2
老化防止剤* 1	1
加硫促進剤* 2	1
硫黄	1.5
〔注〕* 1 : (N-フェニル-N-イソプロピル -p-フェニレンジアミン)	
* 2 : (N-シクロヘキシル-2-ベンゾ チアゾールスルフェンアミド、	

## 〔実施例 1〕

上記のポリマーA50部、ポリマーF25部およびポリマーH25部をブレンドして溶剤除去、乾燥を行ないポリブタジエンゴムを得た。

得られたポリブタジエンゴムの沸騰n-ヘキサン不溶分は6%、この不溶分の還元比粘度は2.3であつた。また、沸騰n-ヘキサン可溶分のポリスチレン換算重量平均分子量は $36.8 \times 10^4$ 、分子量5万以下の沸騰n-ヘキサン可溶分は18%であつた。

得られたポリブタジエンゴムのムーニ粘度は26であり動的粘性率は $2.3 \times 10^7$ poiseであり良好であつた。

ポリブタジエンゴム配合物（未加硫物）のムーニ粘度もまた29であり、良好であつた。

さらに、加硫物の硬度も56であり、良好であつた。

第1表にポリブタジエンゴム配合物（未加硫物）のダイスウェル比（断面積比）、加硫物の100%および300%引張弾性率および耐屈曲亀裂成長指数を示す。

## 〔実施例 2〕

実施例1において、ポリマーB50部、ポリマーF25部およびポリマーH25部とした以外は同様に操作してポリブタジエンゴムを製造した。

得られたポリブタジエンゴムの沸騰n-ヘキサン不溶分は6%、この不溶分の還元比粘度は2.2であつた。また、沸騰n-ヘキサン可溶分のポリスチレン換算重量平均分子量は $40.5 \times 10^4$ 、分子量5万以下の沸騰n-ヘキサン可溶分は17.5%であつた。また、このムーニ粘度は32、動的粘性率は $2.5 \times 10^7$ poiseであり良好であつた。

16

ポリブタジエンゴム配合物（未加硫物）のムーニ粘度も34であり、良好であつた。

さらに、加硫物の硬度も57であり、良好であつた。

5 第1表にポリブタジエンゴム配合物（未加硫物）のダイスウェル比（断面積比）、加硫物の100%および300%引張弾性率および耐屈曲亀裂成長指数を示す。

## 〔実施例 3〕

実施例1において、ポリマーE50部、ポリマーE28部およびポリマーH22部とした以外は同様に操作してポリブタジエンゴムを製造した。

得られたポリブタジエンゴムの沸騰n-ヘキサン不溶分は6%、この不溶分の還元比粘度は2.2であつた。また、沸騰n-ヘキサン可溶分のポリスチレン換算重量平均分子量は $44.0 \times 10^4$ 、分子量5万以下の沸騰n-ヘキサン可溶分は16.0%であつた。また、このムーニ粘度は36、動的粘性率は $2.8 \times 10^7$ poiseであり良好であつた。

20 ポリブタジエンゴム配合物（未加硫物）のムーニ粘度もまた41であり、良好であつた。

さらに、加硫物の硬度も59であり、良好であつた。

25 第1表にポリブタジエンゴム配合物（未加硫物）のダイスウェル比（断面積比）、加硫物の100%および300%引張弾性率および耐屈曲亀裂成長指数を示す。

## 〔実施例 4〕

30 実施例1において、ポリマーC50部、ポリマーF25部およびポリマーH25部とした以外は同様に操作してポリブタジエンゴムを製造した。

得られたポリブタジエンゴムの沸騰n-ヘキサン不溶分は3%、この不溶分の還元比粘度は2.3であつた。また、沸騰n-ヘキサン可溶分のポリスチレン換算重量平均分子量は $40.8 \times 10^4$ 、分子量5万以下の沸騰n-ヘキサン可溶分は18.0%であつた。また、このムーニ粘度は29、動的粘性率は $2.1 \times 10^7$ poiseであり良好であつた。

40 ポリブタジエンゴム配合物（未加硫物）のムーニ粘度もまた33であり、良好であつた。

さらに、加硫物の硬度も54であり、良好であつた。

第1表にポリブタジエンゴム配合物（未加硫物）のダイスウェル比（断面積比）、加硫物の100

%および300%引張弾性率および耐屈曲亀裂成長指数を示す。

#### 〔実施例 5〕

実施例1において、ポリマーD50部、ポリマーF25部およびポリマーH25部とした以外は同様に操作してポリブタジエンゴムを製造した。

得られたポリブタジエンゴムの沸騰n-ヘキサン不溶分は12%、この不溶分の還元比粘度は2.2であつた。また、沸騰n-ヘキサン可溶分のポリスチレン換算重量平均分子量は $41.0 \times 10^4$ 、分子量5万以下の沸騰n-ヘキサン可溶分は17.0%であつた。また、このムーニ粘度は40、動的粘性率は $3.5 \times 10^7$ poiseであり良好であつた。

ポリブタジエンゴム配合物（未加硫物）のムーニ粘度もまた44であり、良好であつた。

さらに、加硫物の硬度も62であり、良好であつた。

第1表にポリブタジエンゴム配合物（未加硫物）のダイスウェル比（断面積比）、加硫物の100%および300%引張弾性率および耐屈曲亀裂成長指数を示す。

#### 〔実施例 6〕

実施例1において、ポリマーB50部、ポリマーE15部およびポリマーH35部とした以外は同様に操作してポリブタジエンゴムを製造した。

得られたポリブタジエンゴムの沸騰n-ヘキサン不溶分は6%、この不溶分の還元比粘度は2.2であつた。また、沸騰n-ヘキサン可溶分のポリスチレン換算重量平均分子量は $32.0 \times 10^4$ 、分子量5万以下の沸騰n-ヘキサン可溶分は25.0%であつた。また、このムーニ粘度は22、動的粘性率は $2.0 \times 10^7$ poiseであり良好であつた。

ポリブタジエンゴム配合物（未加硫物）のムーニ粘度もまた25であり、良好であつた。

さらに、加硫物の硬度も55であり、良好であつた。

第1表にポリブタジエンゴム配合物（未加硫物）のダイスウェル比（断面積比）、加硫物の100%および300%引張弾性率および耐屈曲亀裂成長指数を示す。

#### 〔比較例 1〕

実施例1において、ポリマーF25部、ポリマーD50部およびポリマーH25部とした以外は同様に操作してポリブタジエンゴムを製造した。

得られたポリブタジエンゴムは実質的に全て沸騰n-ヘキサンに溶解した。このゴムのポリスチレン換算重量平均分子量は $40.8 \times 10^4$ 、分子量5万以下の沸騰n-ヘキサン可溶分は、18.0%であつた。また、ムーニ粘度は25、動的粘性率は $1.7 \times 10^7$ poiseであつた。

ポリブタジエンゴム配合物（未加硫物）のムーニ粘度は28であつた。

さらに、加硫物の硬度は50であつた。

第1表にポリブタジエンゴム配合物（未加硫物）のダイスウェル比（断面積比）、加硫物の100%および300%引張弾性率および耐屈曲亀裂成長指数を示す。

#### 〔比較例 2〕

市販のポリブタジエンゴム（UBEPOL VCR412、宇部興産製）を用いて実施例1と同様に測定を行なつた。このポリブタジエンゴムは特公昭49-17666号公報に準じて製造されたものである。このポリブタジエンの沸騰n-ヘキサン不溶分は12%であり、不溶分の還元比粘度は2.1であつた。また沸騰n-ヘキサン可溶分のポリスチレン換算重量平均分子量は $37.5 \times 10^4$ 、分子量5万以下の沸騰n-ヘキサン可溶分は、4.5%であつた。このムーニ粘度は46、動的粘性率は $6.4 \times 10^7$ poiseであつた。

ポリブタジエンゴム配合物（未加硫物）のムーニ粘度は54であつた。

さらに、加硫物の硬度は68であつた。

第1表にポリブタジエンゴム配合物（未加硫物）のダイスウェル比（断面積比）、加硫物の100%および300%引張弾性率および耐屈曲亀裂成長指数を示す。

#### 〔比較例 3〕

市販のポリブタジエンゴム（UBEPOL BR150、宇部興産製）を用いて実施例1と同様に測定を行なつた。このポリブタジエンゴムは、高シスー1、4-ポリブタジエンを主成分とするポリブタジエンゴムである。このポリブタジエンゴムは実質的に全て沸騰n-ヘキサンに溶解した。このゴムのポリスチレン換算重量平均分子量は $51.0 \times 10^4$ 、分子量5万以下の沸騰n-ヘキサン可溶分は4.0%であつた。また、このムーニ粘度は43、動的粘性率は $3.0 \times 10^7$ poiseであつた。

ポリブタジエンゴム配合物（未加硫物）のムーニ

ニ粘度は46であつた。

さらに、加硫物の硬度は57であつた。

第1表にポリブタジエンゴム配合物（未加硫物）のダイスウェル比（断面積比）、加硫物の100%および300%引張弾性率および耐屈曲亀裂成長指数を示す。

第 1 表

	ダイス ウェル 比	引張弾性率 kg/cm <sup>2</sup>		耐屈曲 亀裂成 長指数
		100%	300%	
実施例 1	1.46	22	85	560
2	1.46	22	87	460
3	1.52	24	91	440
4	1.68	19	75	400
5	1.22	27	105	590
6	1.30	20	78	540
比較例 1	1.88	14	62	350
2	1.41	42	135	440
3	2.31	20	79	100

本発明のポリブタジエンゴム組成物は、加硫物の引張弾性率が、たとえば100%引張弾性率において19~27kg/cm<sup>2</sup>の値を示し、タイヤのサイドウォールとして好適である。さらに耐屈曲亀裂成長指数440~560と非常に高い値を示し良好である。

また、ポリブタジエンゴム配合物のダイスウェ

ル比も1.22~1.68の範囲であり優れた押し出し加工性を示している。

そして、ポリブタジエンゴムのムーニ粘度、動的粘性率、ポリブタジエンゴムの配合物のムーニ粘度および加硫物の硬さなどの他の物性には悪影響を及ぼしていないことが確認された。

これらに比較して比較例1は、引張弾性率が低すぎ、さらに耐屈曲亀裂成長指数も低い。また、動的粘性率が低いのでゴム配合物がコールドプロセスし易く、硬度も充分ではない。

比較例2は配合物のダイスウェルおよび加硫物の耐屈曲亀裂成長指数は好ましい範囲にあるが引張弾性率が高すぎてサイドウォール用の素材としては不適當である。

また、比較例3は、引張弾性率の値は好ましいがダイスウェル比が高すぎ、さらには耐屈曲亀裂成長指数が著しく低い。

このように本発明のポリブタジエンゴム組成物は、ポリブタジエンゴムの優れた物性を維持しつつ、特にタイヤのサイドウォール用の素材として必要な物性をも併せ持った優れたポリブタジエンゴム組成物であることが確認された。



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-44633

(P2000-44633A)

(43) 公開日 平成12年2月15日 (2000.2.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 F 136/06		C 0 8 F 136/06	4 J 0 0 2
C 0 8 L 9/00		C 0 8 L 9/00	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-218013

(22) 出願日 平成10年7月31日 (1998.7.31)

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72) 発明者 中村 裕之

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉石油化学工場内

(72) 発明者 仲島 毅

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉石油化学工場内

(72) 発明者 前田 孝二

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉石油化学工場内

最終頁に続く

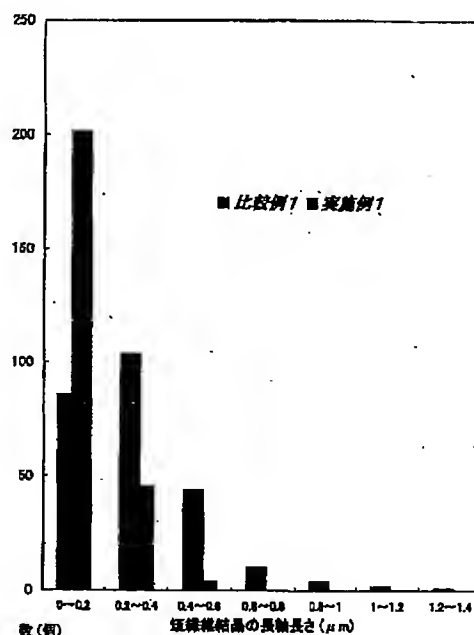
(54) 【発明の名称】 新規なビニル・シス-ブタジエンゴムの製造方法及びビタジエンゴム組成物

ニル・シス-ブ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 成形加工性や引張応力、引張強さ、耐屈曲亀裂成長性などを改良したビニル・シス-ブタジエンゴム及びビニル・シス-ブタジエンゴム組成物。

【解決手段】 (A) 1, 3-ブタジエンとC<sub>4</sub>留分を主成分とする不活性溶媒を混合し, (B) 得られた混合物の水分の濃度を調節し, (C) シス-1, 4重合触媒の一成分であるA1R<sub>n</sub>3-nX (RはC<sub>1</sub>~6アルキル基又はシクロアルキル基, Xはハロゲン元素, nは1.5~2) とシス-1, 4重合触媒の他の一成分である可溶性コバルト化合物とを前記混合物に添加してシス-1, 4重合する, (D) 得られた重合反応混合物に可溶性コバルト化合物と一般式A1R<sub>3</sub> (RはC<sub>1</sub>~6アルキル基又はシクロアルキル基) と二硫化炭素とから得られるシンジオタクチック-1, 2重合触媒を存在させて1, 3-ブタジエンをシンジオタクチック-1, 2重合する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合し、次いでシンジオタクチック-1, 2重合する方法において、(A) 1, 3-ブタジエンとC<sub>4</sub>留分を主成分とする不活性有機溶媒を混合し、(B) 得られた1, 3-ブタジエンとC<sub>4</sub>留分を主成分とする不活性有機溶媒からなる混合物の水分の濃度を調節し、次いで、(C) シス-1, 4重合触媒の一成分である一般式A<sub>1</sub>R<sub>n</sub>X<sub>3-n</sub> (但しRは炭素数1~6のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基であり、Xはハロゲン元素であり、nは1, 5~2の数字) で表されるハロゲン含有の有機アルミニウム化合物とシス-1, 4重合触媒の他の一成分である可溶性コバルト化合物とを前記混合物に添加して1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合する、そして、(D) 得られた重合反応混合物中に可溶性コバルト化合物と一般式A<sub>1</sub>R<sub>3</sub> (但しRは炭素数1~6のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基である) で表される有機アルミニウム化合物と二硫化炭素とから得られるシンジオタクチック-1, 2重合触媒を存在させて、1, 3-ブタジエンをシンジオタクチック-1, 2重合することを特徴とする新規なビニル・シス-ブタジエンゴムの製造方法。

【請求項2】 C<sub>4</sub>留分を主成分とする不活性有機溶媒がn-ブタン、シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン、及びブテン-1から選択される請求項1記載のビニル・シス-ブタジエンゴムの製造方法。

【請求項3】 ビニル・シス-ブタジエンゴム組成物が以下(a)~(b)からなる：

(a) 沸騰n-ヘキサン不溶分3~30重量%；

(1) 沸騰n-ヘキサン不溶分がシンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンであり、(2) シンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンが短繊維結晶であり、

(3) 短繊維結晶の長軸長さの分布が繊維長さの98%以上が0.6μm未満であり、70%以上が0.2μm未満である、(b) 沸騰n-ヘキサン可溶分97~70重量%；

(1) 沸騰n-ヘキサン可溶分のミクロ構造が90%以上のシス-1, 4-ポリブタジエンであることを特徴とする。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はC<sub>4</sub>留分を主成分とする不活性有機溶媒中におけるシス-1, 4重合とシンジオタクチック-1, 2重合からなるビニル・シス-ブタジエンゴム (以下、VCRと略す) の製造方法及びVCR組成物に関するものである。詳しくはシス-1, 4ポリブタジエンであるブタジエンゴム (以下、BRと略す) の成形性や引張応力、引張強さ、耐屈曲亀裂成長性などを改良したVCRの更なる改良に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来VCRの製造方法はベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロペンタンなどの脂環族炭化水素、及びこれらのハロゲン化炭化水素、例えばクロロベンゼン、塩化メチレンなどの不活性有機溶媒で行われてきた。これらの溶媒を用いると重合溶液の粘度が高く攪拌、伝熱、移送などに問題があり、溶媒の回収には過大なエネルギーが必要であった。又、前記溶媒は毒性の為、発癌作用の為に環境にとって非常に危険性のあるものであった。

【0003】 VCRの製造方法としては前記の不活性有機溶媒中で水、可溶性コバルト化合物と一般式A<sub>1</sub>R<sub>n</sub>X<sub>3-n</sub> (但しRは炭素数1~6のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基であり、Xはハロゲン元素であり、nは1, 5~2の数字) で表せる有機アルミニウムクロライドから得られた触媒を用いて1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合してBRを製造して、次いでこの重合系に1, 3-ブタジエン及び/または前記溶媒を添加するか或いは添加しないで可溶性コバルト化合物と一般式A<sub>1</sub>R<sub>3</sub> (但しRは炭素数1~6のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基である) で表せる有機アルミニウム化合物と二硫化炭素とから得られるシンジオタクチック-1, 2重合触媒を存在させて1, 3-ブタジエンをシンジオタクチック-1, 2重合 (以下、1, 2重合と略す) する方法 (特公昭49-17666号、特公昭49-17667号) は公知である。

【0004】 また特公昭62-171号公報、特公昭63-36324号公報、特公平2-37927号公報、特公平2-38081号公報、特公平3-63566号公報にはVCRの製造法として二硫化炭素の存在下又は不在下に1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合してVCRを製造したり、VCRを製造した後に1, 3-ブタジエンと二硫化炭素を分離・回収して二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンや前記の不活性有機溶媒を循環させる方法などが記載されている。更に特公平4-48815号公報には配合物のダイスウェル比が小さく、その加硫物がタイヤのサイドウォールとして好適な引張応力と耐屈曲亀裂成長性に優れたVCRが記載されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらのVCRの製造方法はベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロペンタンなどの脂環族炭化水素、及びこれらのハロゲン化炭化水素、例えばクロロベンゼン、塩化メチレンなどの不活性有機溶媒で行われているので重合溶液の粘度が高く攪拌、伝熱、移送などに問題があり、溶媒の回収には過大なエネルギーを必要とするし、人体に対する環境衛生な

どの欠点を有している。また配合物や加硫物物性などは更に改良する必要がある。本発明はこのような問題点を解決すべくなされたものであり、主に常温で沸点を有する不活性媒体中で水-有機アルミニウムクロライド-可溶性コバルト化合物を触媒成分として1, 3-ブタジエンを連続的にシス-1, 4重合した後に1, 3-ブタジエンを連続的に1, 2重合して沸騰n-ヘキサン不溶分(以下、H. Iと略す)3~30重量%と沸騰n-ヘキサン可溶分97~70重量%とするVCRの新規製造方法及びVCR組成物を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、(A) 1, 3-ブタジエンとC<sub>4</sub>留分を主成分とする不活性有機溶媒を混合して、(B)得られた1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒からなる混合物の水分の濃度を調節し、次いで、(C)シス-1, 4重合触媒の一成分である一般式A<sub>1</sub>R<sub>n</sub>X<sub>3-n</sub>(但しRは炭素数1~6のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基であり、Xはハロゲン元素であり、nは1.5~2の数字)で表されるハロゲン含有の有機アルミニウム化合物とシス-1, 4重合触媒の他の一成分である可溶性コバルト化合物とを前記混合物に添加して1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合して、(D)得られた重合反応混合物中に可溶性コバルト化合物と一般式A<sub>1</sub>R<sub>3</sub>(但しRは炭素数1~6のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基である)で表される有機アルミニウム化合物と二硫化炭素とから得られるシンジオタクチック-1, 2重合触媒を存在させて、1, 3-ブタジエンをシンジオタクチック-1, 2重合(以下、1, 2重合と略す)して新規なビニル・シス-ブタジエンゴム(以下、VCRと略す)が提供される。そして、C<sub>4</sub>留分を主成分とする不活性有機溶媒がn-ブタン、シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン、ブテン-1から選択される。そして、以下の(a)及び(b)からなる:即ち、(a)沸騰n-ヘキサン不溶分が3~30重量%;(1)沸騰n-ヘキサン不溶分(以下、H. Iと略す)がシンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエン(以下、SPBDと略す)であり、(2)SPBDの分散形態が短繊維結晶であり、(3)短繊維結晶の長軸長さの分布が繊維長さの98%が0.6μm未満であり、70%以上が0.2μm未満である、また(b)沸騰n-ヘキサン可溶分97~70重量%;(1)沸騰n-ヘキサン可溶分のミクロ構造が90%以上のシス-1, 4-ポリブタジエンからなるVCR組成物が提供される。

## 【0007】

【発明の実施の形態】まず本発明のVCRの製造方法及びVCR組成物の一態様を説明する。1, 3-ブタジエンと炭素数が4のC<sub>4</sub>留分を主成分とする不活性媒体は好ましくは1, 3-ブタジエンとC<sub>4</sub>留分を主成分とする不活性媒体との合計量に対する1, 3-ブタジエンの

割合が10重量%以上、特に10~60重量%となるように混合する。60重量%以上の場合にはVCRの製造方法の制御が困難となり、10重量%以下ではVCRの製造方法の効率が低下するので好ましくない。

【0008】炭素数が4のC<sub>4</sub>留分(以下、C<sub>4</sub>留分と略す)を主成分とする不活性有機溶媒としては、製造されるBRを溶解し、又は溶解しなくても攪拌や移送、伝熱、重合反応槽への付着がなく、触媒の活性に悪影響を及ぼさない不活性媒体であれば特に制限されないが、本発明ではC<sub>4</sub>留分を主成分とする不活性有機溶媒が使用される。好ましくはシス-2-ブテン、トランス-2-ブテンを50重量%以上含有し、シス-2-ブテンとトランス-2-ブテン以外に、ブテン-1、n-ブタンなどのC<sub>4</sub>留分を主成分とする炭化水素が用いられる。炭素数がC<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>留分を用いると低温・高圧下でのVCRの製造が必要となり生産性も低下しコスト高になるので経済的でない。また、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼンなどの不活性溶媒を使用するとBR中へのSPBDの短繊維結晶の分散状態が本発明の如く形成されないので、優れたダイスウェル特性や高引張応力、引張強さ、高屈曲亀裂成長性能を発現しないので好ましくない。但し、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼンなどを、例えば触媒調製用溶媒として使用することはできる。

【0009】次に1, 3-ブタジエンと前記のC<sub>4</sub>留分を主成分とする不活性有機溶媒とを混合して得られた混合媒体中の水分の濃度を調節する。水分は前記媒体中の有機アルミニウムクロライド1モル当たり、好ましくは0.1~1.0モル、特に好ましくは0.2~1.0モルの範囲である。この範囲以外では触媒活性が低下したり、シス-1, 4構造含有率が低下したり、分子量が異常に低下又は高くなったり、重合時のゲルの発生を抑制することができず、このため重合槽などへのゲルの付着が起り、更に連続重合時間を延ばすことができないので好ましくない。水分の濃度を調節する方法は公知の方法が適用できる。多孔質濾過材を通して添加・分散させる方法(特開平4-85304号公報)も有効である。

【0010】1, 3-ブタジエンとC<sub>4</sub>留分を主成分とする不活性媒体溶液中の水分の濃度を調節して得られた溶液には有機アルミニウムクロライドを添加する。一般式A<sub>1</sub>R<sub>n</sub>X<sub>3-n</sub>で表される有機アルミニウムクロライドの具体例としては、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノプロマイド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、ジシクロヘキシルアルミニウムモノクロライド、ジフェニルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムセスキクロライドなどを好適に挙げることができる。有機アルミニウムクロライドの使用量の具体例としては、1, 3-ブタジエンの全量1モル当たり0.1ミリモル以上、特に0.5~50ミリモルが好ましい。

【0011】次いで、有機アルミニウムクロライドを添加した混合媒体に可溶性コバルト化合物を添加してシスー1、4重合する。可溶性コバルト化合物としては、C4留分を主成分とする不活性媒体又は液体1、3-ブタジエンに可溶なものであるか又は、均一に分散できる、例えばコバルト(II)アセチルアセトナート、コバルト(III)アセチルアセトナートなどコバルトのβ-ジケトン錯体、コバルトアセト酢酸エチルエステル錯体のようなコバルトのβ-ケト酸エステル錯体、コバルトオクトエート、コバルトナフテネート、コバルトベンゾエートなどの炭素数6以上の有機カルボン酸のコバルト塩、塩化コバルトピリジン錯体、塩化コバルトエチルアルコール錯体などのハロゲン化コバルト錯体などを挙げることができる。可溶性コバルト化合物の使用量は1、3-ブタジエンの1モル当たり0.001ミリモル以上、特に0.005ミリモル以上であることが好ましい。また可溶性コバルト化合物に対する有機アルミニウムクロライドのモル比(A1/Co)は10以上であり、特に50以上であることが好ましい。また、可溶性コバルト化合物以外にもニッケルの有機カルボン酸塩、ニッケルの有機錯塩、有機リチウム化合物を使用することも可能である。

【0012】シスー1、4重合する温度は0℃を超える温度～100℃、好ましくは10～100℃、更に好ましくは20～100℃までの温度範囲で1、3-ブタジエンをシスー1、4重合する。重合時間(平均滞留時間)は10分～2時間の範囲が好ましい。シスー1、4重合後のポリマー濃度は5～26重量%となるようにシスー1、4重合を行うことが好ましい。重合槽は1槽、又は2槽以上の槽を連結して行われる。重合は重合槽(重合器)内にて溶液を攪拌混合して行う。重合に用いる重合槽としては高粘度液攪拌装置付きの重合槽、例えば特公昭40-2645号に記載された装置を用いることができる。

【0013】本発明のシスー1、4重合時に公知の分子量調節剤、例えばシクロオクタジエン、アレシ、メチルアレシ(1、2-ブタジエン)などの非共役ジエン類、又はエチレン、プロピレン、ブテンー1などのα-オレフィン類を使用することができる。又重合時のゲルの生成を更に抑制するために公知のゲル化防止剤を使用することができる。シスー1、4-構造含有率が一般に90%以上、特に95%以上で、ムーニー粘度(ML<sub>1+4</sub>、100℃、以下、MLと略す)10～130、好ましくは15～80であり、実質的にゲル分を含有しない。

【0014】前記の如くして得られたシスー1、4重合反応混合物に1、3-ブタジエンを添加しても添加しなくてもよい。そして、一般式A<sub>1</sub>R<sub>3</sub>で表せる有機アルミニウム化合物と二硫化炭素、必要なら前記の可溶性コバルト化合物を添加して1、3-ブタジエンを1、2重合して沸点n-ヘキサン可溶分97～70重量%とH.

Iが3～30重量%とからなるVCRを製造する。一般式A<sub>1</sub>R<sub>3</sub>で表せる有機アルミニウム化合物としてはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリn-ヘキシルアルミニウム、トリフェニルアルミニウムなどを好適に挙げることができる。有機アルミニウム化合物は1、3-ブタジエン1モル当たり0.1ミリモル以上、特に0.5～50ミリモル以上である。二硫化炭素は特に限定されないが水分を含まないものであることが好ましい。二硫化炭素の濃度は20ミリモル/L以下、特に好ましくは0.01～10ミリモル/Lである。二硫化炭素の代替として公知のイソチオシアン酸フェニルやキサントゲン酸化合物を使用してもよい。

【0015】1、2重合する温度は0℃を超える温度～100℃、好ましくは10～100℃、更に好ましくは20～100℃までの温度範囲で1、3-ブタジエンを1、2重合する。1、2重合する際の重合系には前記のシス重合液100重量部当たり1～50重量部、好ましくは1～20重量部の1、3-ブタジエンを添加することで1、2重合時の1、2-ポリブタジエンの収量を増大させることができる。重合時間(平均滞留時間)は10分～2時間の範囲が好ましい。1、2重合後のポリマー濃度は9～29重量%となるように1、2重合を行うことが好ましい。重合槽は1槽、又は2槽以上の槽を連結して行われる。重合は重合槽(重合器)内にて重合溶液を攪拌混合して行う。1、2重合に用いる重合槽としては1、2重合中に更に高粘度となり、ポリマーが付着しやすいので高粘度液攪拌装置付きの重合槽、例えば特公昭40-2645号公報に記載された装置を用いることができる。

【0016】重合反応が所定の重合率に達した後、常法に従って公知の老化防止剤を添加することができる。老化防止剤の代表としてはフェノール系の2、6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(BHT)、リン系のトリノニルフェニルフォスファイト(TNP)、硫黄系のジラウリル-3、3'-チオジプロピオネート(TPL)などが挙げられる。単独でも2種以上組み合わせて用いてもよく、老化防止剤の添加はVCR100重量部に対して0.001～5重量部である。次に重合停止剤を重合系に加えて停止する。例えば重合反応終了後、重合停止槽に供給し、この重合溶液にメタノール、エタノールなどのアルコール、水などの極性溶媒を大量に投入する方法、塩酸、硫酸などの無機酸、酢酸、安息香酸などの有機酸、塩化水素ガスを重合溶液に導入する方法などの、それ自体公知の方法である。次いで通常の方法に従い生成したVCRを分離、洗浄、乾燥する。

【0017】このようにして得られたVCRは沸騰n-ヘキサン可溶分97～70重量%とH. Iが3～30重量%とからなり、沸騰n-ヘキサン可溶分はマイクロ構造が90%以上のシスー1、4-ポリブタジエンであり、

7  
H. I の融点が180～215℃のSPBDである。MLは20～150、好ましくは25～100である。VCR中に分散したSPBDはBRマトリックス中に微細な結晶として均一に分散し、SPBDの極微細短繊維結晶により結晶間距離が短縮されてその間にBRを拘束した構造となっており、その短繊維結晶の長軸長さの分布は繊維長さの98%以上が0.6μm未満であり、且つ繊維長さの70%以上が0.2μm未満である。他方、従来のVCRは、その短繊維結晶の長軸長さの分布は繊維長さの98%以上が1.0μm未満であり、且つ繊維長さの70%以上が0.4μm未満であった。明らかに分布が異なっていた。

【0018】このようにして得られたVCRを分離取得した残部の未反応の1, 3-ブタジエン、不活性媒体及び二硫化炭素を含有する混合物から蒸留により1, 3-ブタジエン、不活性媒体として分離して、一方、二硫化炭素を吸着分離処理、あるいは二硫化炭素付加物の分離処理によって二硫化炭素を分離除去し、二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンと不活性媒体とを回収する。また、前記の混合物から蒸留によって3成分を回収して、この蒸留から前記の吸着分離あるいは二硫化炭素付着物分離処理によって二硫化炭素を分離除去することによっても、二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンと不活性媒体とを回収することもできる。前記のようにして回収された二硫化炭素と不活性媒体とは新たに補充した1, 3-ブタジエンを混合して使用される。

【0019】本発明による方法で連続運転すると、触媒成分の操作性に優れ、高い触媒効率で工業的に有利にVCRを連続的に長時間製造することができる。特に、重合槽内の内壁や攪拌翼、その他攪拌が緩慢な部分に付着することもなく、高い転化率で工業的に有利に連続製造できる。

【0020】本発明により得られるVCRは単独でまたは他の合成ゴム若しくは天然ゴムとブレンドして配合し、必要ならばプロセス油で油展し、次いでカーボンブラックなどの充填剤、加硫剤、加硫促進剤その他通常の配合剤を加えて加硫し、タイヤ用として有用であり、トレッド、サイウォール、ステイフナー、ビードフィラー、インナーライナー、カーカスなどに、その他、ホース、ベルトその他の各種工業用品等の機械的特性及び耐摩耗性が要求されるゴム用途に使用される。また、プラスチックの改質剤として使用することもできる。

【0021】本発明により得られるVCRに前記の配合剤を加えて混練した組成物は、従来のベンゼン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン、クロルベンゼンなどの溶媒を使用した方法で得られたVCRに比較してダイスウェル比（押出し時の配合物の径とダイオリフィス径の比）が小さく押出加工性に優れている。本発明によるダイスウェル比（Dsn）及び前記従来の方法によるダイ

スウェル比（Dso）の関係をDsn/Dsoの比とVCR組成物（配合物）中のH. I=w（重量%）の関係が以下の式で表されることを特徴とする。即ち、

$$Dsn/Dso \leq -0.02w + 1$$

但し、VCR組成物=T（重量部）、VCR配合量=v（重量部）及びVCR組成物中のH. I=w（重量%）の関係はw=(vH. I)/Tである。VCR組成物中のH. Iが増加するとダイスウェル比が小さくなり押出加工性が改善される。即ち、本発明のVCR組成物と従来のVCR組成物間のダイスウェル比の差は、配合物中のH. Iが増加する程大きくなり、押出加工性が良好になることを示す。

【0022】また、本発明により得られるVCR組成物（配合物）を加硫すると硬度や引張応力が向上する。特に100%引張応力の向上が著しく、前記従来の方法で得られたVCRに比較して補強効果が大幅に改善されおり、本発明による100%引張応力（Mn100）及び前記従来の方法による100%引張応力（Mo100）の比と配合物中のH. I=w（重量%）の関係が以下の式で表されることを特徴とする。即ち、

$$Mn100/Mo100 \geq 0.03w + 1$$

但し、w=(vH. I)/Tであるのは前記の通りである。配合物のH. Iが増加すると加硫物の100%引張応力が大きくなる。即ち、本発明のVCRと従来のVCR間の100%引張応力の差は、配合物中のH. Iが増加する程大きくなり、補強効果が増大することを示す。

【0023】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、これらは本発明の目的を限定するものではない。また、VCRの素ゴムの物性、配合物の物性及び加硫物の物性は以下のようにして測定した。

沸騰n-ヘキサン不溶分, H. I : ; 2gのVCRを200mlのn-ヘキサンにて4時間ソックスレー抽出器によって沸騰抽出した抽出残部を重量%で示した。

沸騰n-ヘキサン不溶分の融点 : ; 沸騰n-ヘキサン抽出残部を示差走査熱量計(DSC)による吸熱曲線のピーク温度により決定した。

沸騰n-ヘキサン可溶分のミクロ構造 : ; 赤外吸収分光法により測定した。ムーニー粘度, ML1+4, 100℃, ML : ; 沸騰n-ヘキサン可溶分, VCR及び配合物のムーニー粘度をJIS K6300に準じて100℃にて測定した値である。

T-cp : ; 沸騰n-ヘキサン可溶分やBRの25℃における5重量%トルエン溶液の粘度を測定してセンチポイズ(cp)で示した値である。

分子量分布 : ; 沸騰n-ヘキサン可溶分のテトラヒドロフラン溶液にてゲル浸透クロマトグラフィー(GPC, トーソー社, HLC-802A)により40℃, 標準ポリスチレンを使用した検量線より、重量平均分子量(Mw), 数平均分子量(Mn)及び分子量分布(Mw/M

n) を求めた。

$\eta_{sp}/c$ : ; 沸騰 n-ヘキサン不溶分の分子量の大きさの目安として 0.20 g/dl のテトラリン溶液から 135℃ で還元粘度を測定した。

ダイスウェル比: ; 加工性測定装置 (モンサント社, MPT) を用いて配合物の押し出し加工性の目安として 100℃, 100 sec<sup>-1</sup> の剪断速度で押し出し時の配合物の径とダイオリフィス径 (但し, L/D=1.5 mm/1.5 mm) の比を測定し, ダイスウェル比を求めた。また, 比較例 1 を 100 としてダイスウェル指数を算出した。これらの数値が小さい程加工性が良好なことを示す。

加硫条件: ; キュラストメーター (日本合成ゴム社, JSR キュラストメーター 2F) を使用して配合物の加硫曲線を測定し, その結果から, 150℃ で 40 分, プレス加硫した。

硬さ・引張・引裂試験: ; 加硫物は JIS K6250, K6251, 及び K6252 に準じて室温で測定してそれぞれ硬さ, 100% 引張応力 (kg/cm<sup>2</sup>), 引張強さ (kg/cm<sup>2</sup>), 伸び (%), 引裂強さ (kg/cm) で示した。

屈曲亀裂成長性: ; JIS K6260 に準じてストローク 56 mm, 初期亀裂 2 mm で亀裂が 15 mm まで成長した時点の屈曲回数で示した。

電子顕微鏡写真: ; VCR を 2 mm 角のサンプルに切りだし, 一塩化硫黄/二硫化炭素 = 1:1 溶液中に 72 時間浸漬して, VCR のシス部分の二重結合を選択的に加硫し, アセトンで十分洗浄した後 3 日間風乾した加硫物をマイクロームで超薄切片を切りだして四塩化オスミウム蒸気で VCR のビニル部分の二重結合を染色し, 透過型電子顕微鏡 (日立製, H-7100) で観察して得られた 5,000 倍写真から VCR の SPBD 結晶の形態として短繊維の長軸の長さを目視で測定して 0.2 μm 刻みで分布図を作成した。又, 平均繊維長軸長さを求めた。

【0024】〔実施例 1〕所定の水分を溶解した 1, 3-ブタジエンを 32 重量%濃度でシス-2-ブテンを主成分として含有する C<sub>4</sub> 留分 (68 重量%) 混合媒体 (水分; 2.09 ミリモル/L) を毎時 12.5 リットル (二硫化炭素 20 mg/L を含有する) を 20℃ に保持された容量 2 リットルの攪拌機付きステンレス製熟成槽に供給すると共にジエチルアルミニウムクロライド (10 重量%の n-ヘキサン溶液, 3.13 mmol/L) を供給し, この反応槽溶液におけるジエチルアルミニウムクロライド/水モル比を 1.5 に調製する。得られた熟成液を 40℃ に保持された容量 5 リットルの攪拌機付きステンレス製シス重合槽に供給する。このシス重合槽にはコバルトオクトエート (コバルトオクトエート 0.0117 mmol/L, n-ヘキサン溶液) と分子量調節剤 1, 2-ブタジエン (1, 2-ブタジエン 8.

2 mmol/L; 1.535 mmol/L の n-ヘキサン溶液) が供給される。得られたシス重合液を内容 5 リットルのリボン型攪拌機付きステンレス製 1, 2 重合槽に供給し, 35℃ で 10 時間連続重合した。この 1, 2 重合槽にはトリエチルアルミニウム (10 重量%の n-ヘキサン溶液, 4.09 mmol/L) を連続的に供給した。得られた重合液を攪拌機付混合槽に供給し, これに 2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールをゴムに対して 1 PHR 加え, 更にメタノールを少量加え重合を停止した後, 未反応 1, 3-ブタジエン及び C<sub>4</sub> 留分を蒸発除去し, 常温で真空乾燥して VCR 8.3 kg を得た。この VCR の ML=57, H. I=11.1%, H. I の融点=204.1℃, H. I の  $\eta_{sp}/c$ =1.84, 沸騰 n-ヘキサン可溶分の ML=30, 沸騰 n-ヘキサン可溶分の T-cp=62, 沸騰 n-ヘキサン可溶分のシス-1, 4 構造=98.5%, Mw=465,000, Mn=188,000, Mw/Mn=2.47 であった。透過型電子顕微鏡観察写真から得られた短繊維結晶の長軸長さの分布は繊維長さの 98% 以上が 0.6 μm 未満であり, 且つ繊維長さの 70% 以上が 0.2 μm 未満であった。

【0025】〔実施例 2〕実施例 1 と同様にしてシス重合して 1, 2 重合した。1, 2 重合槽にはコバルトオクトエート 0.1252 mmol/L とした以外は実施例 1 と同様に運転して 3 時間連続重合して, 処理して VCR 2.3 kg を得た。この VCR の H. I は 17.1%, H. I の融点は 203.0℃, H. I の  $\eta_{sp}/c$ =1.59 であった。この VCR に BR (ML=29, T-cp=58, Mw=459,000, Mn=185,000, Mw/Mn=2.47) をドライブレンドして VCR を H. I=12% に調整した。この VCR の ML=56, H. I=12.0%, H. I の融点=203.0℃, H. I の  $\eta_{sp}/c$ =1.59, 沸騰 n-ヘキサン可溶分の T-cp=55 であった。

【0026】〔比較例 1〕不活性媒体にベンゼン-C<sub>4</sub> 留分混合溶媒 (ベンゼン 30 重量%とシス-2-ブテンを主成分とする C<sub>4</sub> 留分 39 重量%) とした場合の VCR (宇部興産社製, UBEPOL-VCR412, ML=43, H. I=11.1%) であり, H. I の融点=201.4℃, H. I の  $\eta_{sp}/c$ =1.87 であった。沸騰 n-ヘキサン可溶分の ML=32, 沸騰 n-ヘキサン可溶分のシス-1, 4 構造は 97.5%, Mw は 483,000, Mn は 198,000, Mw/Mn=2.43 であった。透過型電子顕微鏡観察写真から得られた短繊維結晶の長軸長さの分布は繊維長さの 98% 以上が 1.0 μm 未満であり, 且つ繊維長さの 70% 以上が 0.4 μm 未満であった。

【0027】〔比較例 2〕比較例 1 と同様の混合溶媒を用いて得られた BR (宇部興産社製, UBEPOL-BR150) であり, ML=43, シス-1, 4 構造=9

7.7%, T-cp=75, Mw=563,000, Mn=206,000, Mw/Mn=2.73であった。

【0031】

【表2】

【0028】前記の実施例1及び2と比較例1及び2を表1の配合表に従って、一次配合した配合物に硫黄及び加硫促進剤以外の配合剤を混合して配合物の物性をそれぞれ測定して表2及び表3に示した。

【0029】前記の実施例1及び2と比較例1及び2を表1の配合表に従ってパンバリーミキサーにて一次配合した配合物に硫黄、加硫促進剤をオープンロールで二次配合して150℃でプレス加硫した。目的物性に応じて物性測定用試料を作成して、加硫物性をそれぞれ測定して表4に示した。電子顕微鏡観察写真からVCR中に分散したSPBDの短繊維結晶長軸の長さの分布を図1に示した。また、実施例1及び比較例1の平均繊維長軸長さは0.13μm及び0.30μmであり、明らかに極微細分散であり、分布も異なっていた。

【0030】

【表1】

配 合	配合量 (重量部)
VCR (or BR)	100
カーボンブラック (HAF)	50
プロセスオイル	10
亜鉛華 1号	5
ステアリン酸	2
老化防止剤*	1
加硫促進剤**	1
硫 黄	1.5

\*アンテージAS; アミンとケトンの反応生成物

(大内新興化学工業社製)

\*\*ノクセラーCZ; N-シクロヘキシル-2-ベンゾ

チアゾリルスルフェンアミド (大内新興化学工業社製)

素ゴム物性	実施例		比較例	
	1	2	1	2
ML <sub>1+4</sub> (100)	57	58	45	43
HI (%)	11	12	11	0

比較例1; 宇部興産社製, UBEPOL-VCR412

比較例2; 宇部興産社製, UBEPOL-BR150

【0032】

\* \* 【表3】

配合物物性	実施例		比較例	
	1	2	1	2
ML <sub>1+4</sub> , 100℃	84	83	79	72
ダイスウェル比	1.43	1.41	1.84	2.59
ダイスウェル指数	78	77	100	141

【0033】

※ ※ 【表4】

加硫物物性	実施例		比較例	
	1	2	1	2
硬 さ	74	74	70	61
100%引張応力 (kg/cm <sup>2</sup> )	61	59	44	20
引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	208	203	199	200
伸び (%)	340	340	340	460
引裂強さ (kg/cm)	74	78	76	72
屈曲亀裂成長性 (回×10 <sup>4</sup> )	45	48	35	0.3

【0034】

【発明の効果】本発明のビニル・シスポリブタジエン (VCR) はシンジオタクチックー1, 2-ポリブタジエン (SPBD) 結晶が極微細な構造でシスー1, 4-ポリブタジエン (BR) マトリックス中に均一に分散して、更に極微細に分散した短繊維結晶がBR成分を結晶間で拘束することで、高硬度、高引張応力の補強効果を発現する。配合物のダイスウェル比が小さく押出加工性

能が優れると共に加硫物は高硬度、高引張応力、優れた耐屈曲亀裂成長性であるので自動車タイヤの各部材の薄肉化やカーボンブラックなどの充填剤の低減などに寄与でき、低燃費タイヤ用途に適している。

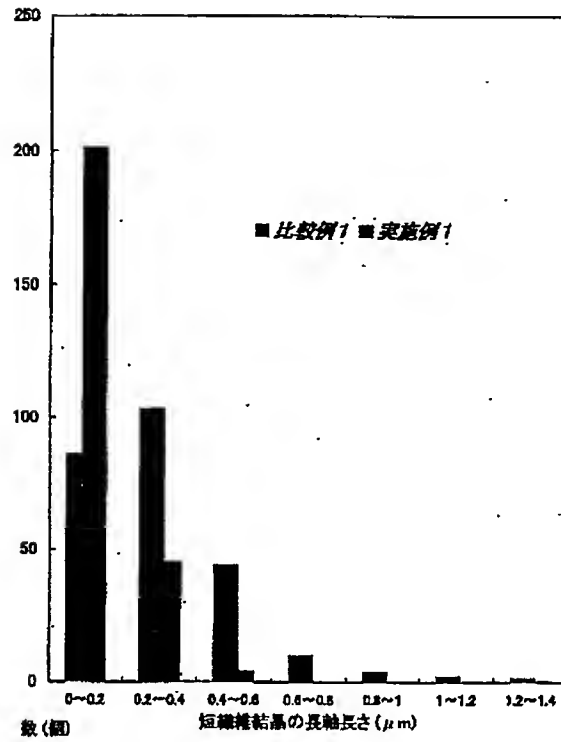
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の実施例1及び比較例1のVCRのSPBDの繊維の形状を示す電子顕微鏡写真を観察して得られた短繊維結晶の長軸長さの分布図である。



(9)

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AC031 BL012 FD010 GM01  
GN01  
4J100 AS02P CA01 CA12 CA15  
FA09 FA19 FA30 FA41 JA28  
JA29